Untersuchungen von Flöz- und Restgasen aus dem Flöz 1 der Grube Luisenthal/Saar

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Deddo Hagen

aus Elze/Han.

1969

Untersuchungen von Flöz- und Restgasen aus dem Flöz 1 der Grube Luisenthal/Saar

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Deddo Hagen

aus Elze/Han

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent : Prof. Dr. M. Richter
2. Referent : Prof. Dr. H.J. Schneider
3. Referent : Privatdozent Dr. G. Kneuper

Tag der Einreichung : 26. 9. 1968
Tag der mündlichen Prüfung : 18. Dez. 1968
Tag der Promotion : 1. APR. 1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548902_0054

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
Vorwort		3
1.	Einführung	4 - 23
1.1	Problemstellung	4
1.2	Zur Geologie von Flöz 1	4
1.3	Über den Inkohlungsverlauf und die dabei entstehenden Gase	6
1.4	Über das Sorptionsverhalten der Kohle	7
1.41	Gleichgewichtssorption	7
1.42	Kinetik der Methansorption bei konstanter Temperatur	9
1.43	Ausgasung und Entgasung der höheren Kohlenwasserstoffe bei nicht-isothermen Versuchsbedingungen	12
1.44	Anwendung auf die vorliegende Arbeit	15
1.5	Methoden der Gasinhaltsbestimmung	17
1.51	Indirekte Gasinhaltsbestimmung	17
1.52	Direkte Gasinhaltsbestimmung	18
1.6	Spezielle Arbeitsmethoden	19
1.61	Das Probenmaterial	19
1.62	Die Aufbereitung der Proben	21
1.63	Die Analyse der Desorptionsgase	22
2.	Voruntersuchungen	24 - 47
2.1	Apparative Einflüsse auf die Restgasausbeute	24
2.11	Desorption von Restgasen: Allgemeines und Methode GEDENK	24
2.12	Die Wirkung der Ausheiztemperatur bei der Methode GEDENK auf die Restgasausbeute	25
2.13	Die Wirkung der Zerkleinerung des Mahlguts auf die Restgasausbeute	28
2.14	Diskussion von 2.12 und 2.13	35

Seite

2.2 Stoffliche Untersuchungen 36
2.3 Apparative und stoffliche Fehlerquellen 40
2.4 Über das Ausgasungsverhalten der Kohlen nach der Probenahme 41
2.5 Ergebnisse der Voruntersuchungen 45

3. Flözgas- und Restgasmessungen 48 - 86

3.1 Flözgasmessungen im Südfeld 48

3.11 Bohrloch 147 im Flöz 1, Streb 1h 50
3.12 Bohrloch 477 im Flöz 1, Streb 1d 51
3.13 Vergleich mit Gas aus Hangendbohrlöchern 52
3.14 Diskuss. und Deutung der Flözgasmessungen 52

3.2 Restgasmessungen im Südfeld 56

3.21 Messungen im Flöz 1 56
3.22 Messungen in hangenden Begleitflözen von Flöz 1 58
3.23 Einfluß der Vorausgasung und Abschätzung des Gasinhalts zum Zeitpunkt der Probenahme 60
3.24 Gasinhalt von Streb 1d im unverritzten Zustand 63

3.3 Restgasmessungen im Alsbachfeld 65

3.31 Messungen im Flöz 1 66
3.32 Messungen in hangenden Begleitflözen von Flöz 1 67
3.33 Gasinhalt der Streben 1U/1V im unverritzten Zustand 68

3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Restgasmessungen 70

3.41 Methan 71
3.42 Höhere Kohlenwasserstoffe 72
3.43 Inertgase 78

3.5 Deutung der Meßergebnisse 80

4. Tabellenanhang 87 - 91

5. Literaturverzeichnis 92 - 97

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens "Geologische und lagerstättenkundliche Untersuchungen über die Herkunft und das Auftreten von Grubengas im saarländischen Steinkohlengebirge" der Saarbergwerke AG fertiggstellt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Max Richter danke ich für die Erteilung der Arbeit, Herrn Dr. Kneuper für ihre Betreuung und für Anregungen bei der Deutung der Resultate.

Den Herren Gedenk, Dr. Jüntgen, Prof. Dr. Schuhknecht, Dr. R. Teichmüller und Dr. Welte bin ich herzlich dankbar für ihre Hilfe, vor allem im Anfangsstadium der Arbeit. Herrn Dr. Damberger und Herrn Dr. Hückel schulde ich Dank für Diskussionen und Korrekturlesen der Textentwürfe.

Die meisten Desorptionsversuche und sämtliche gaschromatographischen Analysen wurden dank freundlichem Entgegenkommen Herrn Prof. Dr. Schuhknechts im Chemischen Hauptlaboratorium der Saarbergwerke AG von dem Chemotechniker Herrn Schmitt durchgeführt. Beiden Herren möchte ich für die stets bereitwillige Hilfe, für zahlreiche Gespräche und Ratschläge danken.

Von 20 Kohleproben wurden bei Frl. Dr. Schroeder in der Versuchsanlage für Kohleveredlung in Heinitz Mazeralanalysen angefertigt sowie die Flüchtigen Bestandteile und die Aschegehalte bestimmt.

Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Dipl.-Geol. Reinkensmeier verpflichtet, der während einer 15-monatigen erzwungenen Unterbrechung meiner Arbeit eine große Anzahl Proben entnahm und dadurch den Fortgang meiner Untersuchungen ermöglichte.

Schließlich ist zu sagen, daß ich bei der Entnahme von Proben immer wieder auf die Hilfe von Bergleuten angewiesen war, die mir stets freundlich und interessiert gewährt wurde.

1 EINFÜHRUNG

1.1 Problemstellung

Aus der Literatur (FISCHER et al. 1932, PETERS et al. 1933, HEDEMANN 1963, GEDENK et al. 1963, GEDENK 1963, GEBERT et al. 1964, HANBABA 1967) sind bisher Desorptionsgase nur aus Kohlen des Ruhr-Reviers und aus Norddeutschland bekannt, mit Inkohlungsgraden, die, außer der von HANBABA bearbeiteten Kohleprobe Fürst Leopold (39,5 % Fl. B.), durchweg über den Saar-Fettkohlen liegen. Es wurden jeweils nur Einzelproben untersucht, wobei bisher unberücksichtigt blieb, welchen Einfluß die verschiedenen apparativen Methoden der Gasdesorption, die stofflichen Unterschiede der Kohle sowie tektonische und bergbauliche Strukturen infolge Vorausgasung des Flözes auf die Restgasausbeute haben.

Die vorliegenden Untersuchungen hatten unter Berücksichtigung apparativer, stofflicher und bergbaulicher Einflüsse eine systematische Erfassung der Flöz- und Restgasgehalte von Kohlen aus Flöz 1 im Bereich der Grube Luisenthal zum Ziel. Die Messungen sollten eine Bestimmung von Zusammensetzung und Menge des im unverritzten Flöz enthaltenen Gases und einen Vergleich zwischen den Restgasgehalten im Südfeld und im Alsbachfeld ermöglichen. Besonderes Gewicht lag auf der Bestimmung der leichtflüchtigen höheren Kohlenwasserstoffe ab Äthan (HKW).

Das Arbeitsprogramm war so ausgerichtet, daß zur Klärung methodisch-technischer Fragen einerseits weitgehend identische Proben nach verschiedenen Methoden entnommen, aufbewahrt und desorbiert, andererseits unterschiedliche Proben nach gleichen Methoden bearbeitet wurden. So sollten apparative Fehlerquellen zumindest qualitativ abgeschätzt werden.

1.2 Zur Geologie von Flöz 1 im Untersuchungsbereich

Das 2 - 3 m mächtige Flöz 1 ist das oberste im Bereich der

Grube Luisenthal gebaute Flöz. Es liegt im Hangenden der Sulzbacher Schichten (Westfal C), die von den Luisenthaler und Geisheck-Schichten (Westfal D) überlagert werden.

Das Flöz gehört nach der im Saarland gebräuchlichen Nomenklatur zu den oberen Fettkohlen, ist aber nach der internationalen Einteilung zu den Gasflammkohlen zu rechnen. Es ist nicht sinnvoll, als Inkohlungsmaßstab die sonst gebräuchlichen Flüchtigen Bestandteile zu verwenden. Wie stark die Streuungen sind, zeigt die Abb. 1. Deshalb wird in der Inkohlungskarte von DAMBERGER et al. (1966) der hygroskopische Wassergehalt im aschefreien (af) Vitrit benutzt. Als Vitrit wird die Streifenart (Mikrolithotyp) bezeichnet, die zu mehr als 95 % aus dem Mazeral Vitrinit besteht.

Nach DAMBERGER enthalten die Kohlen im untersuchten Bereich etwa 2,3 % hygroskopisches Wasser im af Vitrit, das entspricht etwa 84 % C im wasser- und aschefreien (waf) Vitrit. SÜSS (1967, S. 26/27) benutzt als Inkohlungsparameter für das Flöz 1 im Bereich der Grube Luisenthal die ebenfalls recht zuverlässige Lichtreflexion des Vitrinits und extrapoliert aus dem über das ganze Flözprofil gemittelten Wert von ca. 0,75 % Reflexionsvermögen einen mittleren Inkohlungsgrad von 37 % Flüchtigen Bestandteilen im waf Vitrinit.

Das Abbaufeld der Grube Luisenthal umfaßt zwei verschiedene Strukturen: im Südwesten die von zahlreichen Störungen durch-

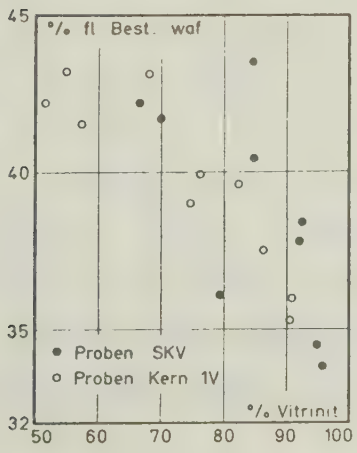

Abb. 1: Flüchtige Bestandteile (waf) in Abhängigkeit vom Vitrinitgehalt. Proben SKV und Kern 1 V aus Flöz 1, Alsbachfeld.

setzte Aufwölbung der Klarenthaler Kuppe, im Nordosten die weniger gestörte Aufbiegung des Alsbach-Sattels, die das Flöz 1 bis an die Tagesoberfläche führt. Das Abbaufeld ist von vier Störungen begrenzt: vom Saarsprung im Nordosten, vom Klarenthaler Sprung im Süden, vom Gersweiler Sprung im Südosten und vom Fennersprung im Westen. Das auffälligste tektonische Element im Grubenbereich ist eine Überschiebung (Wechsel), die das gesamte Feld diagonal in nordöstlicher Richtung teilt (Abb. 21).

Weitere Einzelheiten über Geologie und Kohlenpetrographie von Flöz 1 finden sich in SÜSS (1967), Ausarbeitung Nr. 12.

1.3 Über den Inkohlungsverlauf und die dabei entstehenden Gase

Der Inkohlungsfortschritt ist bei zunehmender Verfestigung der Ausgasungssubstanz durch eine Abnahme des Wassergehalts und der flüchtigen Bestandteile und durch eine Anreicherung des C-Gehalts gekennzeichnet. Dabei kommt es zu chemischen Reaktionen, die eine Abspaltung von H_2O, CO_2, N_2 und Kohlenwasserstoffen, den sog. Inkohlungsgasen, bewirken.

In der ersten Phase der Inkohlung, der Diagenese, führt die Verringerung des Porenvolumens durch den Überlagerungsdruck zu einer weitgehenden Entwässerung des pflanzlichen Materials: während der Torf noch 70 % Wasser enthält, werden im Übergangsbereich Glanzbraunkohle/Steinkohle nurmehr 10 % Wasser angetroffen. Chemische Umsetzungen werden vor allem durch die Aktivität von Pilzen, Actinomyceten und Bakterien verursacht.

Mit der zweiten Phase der Inkohlung, der Metamorphose, setzt eine weitgehende chemisch-strukturelle Umwandlung der Kohle ein. Bis zum Inkohlungssprung an der Grenze Gas-/Fettkohlen (28 - 30 % fl.Best. im waf Vitrit), wird durch die Decarboxylierung von Carbonsäuren überwiegend CO_2 entwickelt, danach dominiert die CH_4-Abspaltung (JÜNTGEN & KARWEIL 1966). Gleichzeitig verringert sich der hygroskopische Wassergehalt ab etwa 28 % fl.Best. auf 0,6 % und steigt erst beim Anthrazit wieder auf ca. 1 % an. Ebenso verringert sich der als Inkohlungspara-

meter gebräuchliche Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Vitrit: von 45 % bei der Flammkohle auf 5 % beim Anthrazit.

In gering inkohlten Steinkohlen besteht der Vitrit aus aromatischen Ring-Gruppen, deren O- und H-reiche Seitenketten (OH-, COOH- und CH_3-Gruppen) durch Abgabe von CO_2, H_2O und CH_4 allmählich abgebaut werden, wodurch sich der Gehalt an aromatischem Kohlenstoff immer mehr erhöht.

Die bei der Inkohlung frei werdenden Gasmengen haben JÜNTGEN & KARWEIL (1966) für den Inkohlungsbereich zwischen 40 und 5 % fl. Best. berechnet: demnach werden etwa 200 m^3 CH_4, 75 m^3 CO_2 und 8 m^3 N_2/t Kohle frei (umgerechnet auf Normalbedingungen). Das deckt sich weitgehend mit den Ergebnissen anderer Autoren (MOTT 1942; PATTEISKY 1950; USPENSKIJ 1954). "Ein Teil der Gase verschwindet in die Atmosphäre, ein Teil wird durch Wasser gelöst, ein Teil bleibt im Gestein zurück, ein anderer schließlich im Porensystem der Kohle. Ein gewisser Teil kann durch Sekundärreaktionen verlorengehen, die sich nicht nur im Zusammenwirken mit reaktiven Gruppen der Kohle abspielen können, sondern auch mit solchen innerhalb des Gesteins" (JÜNTGEN & KARWEIL 1966).

Für spezielle Einzelheiten wird auf die Arbeit von DAMBERGER (1966) verwiesen.

1.4 Über das Sorptionsverhalten der Kohle

1.41 Gleichgewichtssorption

Die Inkohlungsgase werden teils im Porensystem der Kohle gespeichert, teils an der inneren Oberfläche - vorwiegend den Wänden der Mikroporen (5 - 100 AE) - gebunden. Dabei kommt der adsorptiven Bindung die größere Bedeutung zu, wie aus Abb. 2 oben ersichtlich ist: bei einem Druck von 60 bar, dem maximalen Gasdruck im Bereich von Streb 1d der Grube Luisenthal (GIESEL, HÜCKEL & MÜLLER 1967), wäre die Volumenspeicherung mit weniger als 15 % an der Gesamtspeicherung beteiligt; bei diesem Druck ist der Sättigungswert der Adsorption nahezu erreicht, während die Volumenspeicherung mit dem Druck weiter zunimmt.

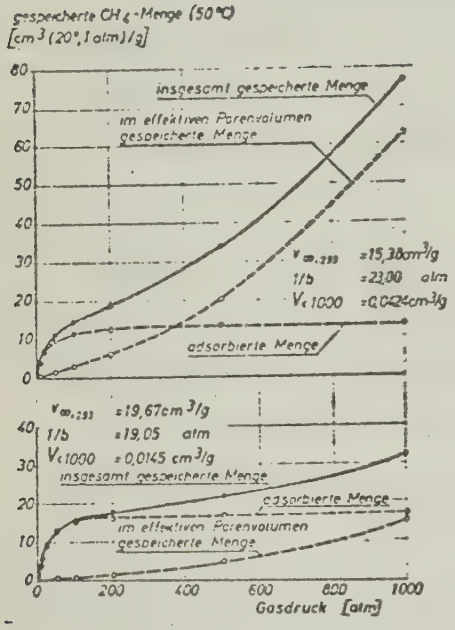

Abb. 2: Die berechnete Methanspeicherung einer jüngeren (oben, etwa den in dieser Arbeit untersuchten Kohlen entsprechend) und einer älteren Steinkohle in Abhängigkeit vom Gasdruck (aus JÜNTGEN, KARWEIL 1966 II, Abb. 7).

Allerdings kann die Volumenspeicherung bei den Lagerstättenbedingungen im Flöz 1 vernachlässigt werden, da das Porenvolumen fast vollständig mit Wasser gefüllt ist (HÜCKEL 1968).

Gasaufnahme- (Adsorptions-) und Gasabgabe- (Desorptions-) vermögen sind reversible Eigenschaften der Kohle, die von verschiedenen Parametern beeinflußt werden:

der Temperatur: GUNTHER (1964) gibt als Faustwert für die lothringischen Gasflammkohlen eine Verminderung des CH_4-Sättigungswertes um 0,8 % pro °C an. Nach SCHILLING (1965, Bild 28) verringert sich der Sättigungswert der Gasflammkohle Kobold - in den verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedlich - um 1 - 2 % pro °C.

dem Druck: Adsorptionsisothermen, siehe Kapitel 1.6.

der Feuchte der Kohle: der hygroskopische Feuchtigkeitsgehalt der Kohle - im Bereich der Grube Luisenthal für Flöz 1 1,4 - 2,3 % - verringert die aufgenommene Methanmenge Q erheblich. Allerdings ist die bisher benutzte Formel von ETTINGER & LIDIN (1956)

(1) $$Q_{feucht} = \frac{1}{1 + 0{,}31\ F} \cdot Q_{trocken}$$

mit F = Gew.% H_2O

die z.B. die Werte aus den Adsorptionsisothermen der Kohlen aus Streb 1d (hygroskopischer Wassergehalt 2,3 %) um den Faktor 0,65 (GIESEL et al. 1967) korrigiert, in dieser Form nicht allgemein gültig. Die Korrekturen sind zu groß, der Korrekturfaktor muß größer als 0,31 angenommen werden und ist abhängig von verschiedenen Parametern (z.B. Druck, Inkohlung; mündliche Mitteilung von GRÜNEKLEE).

dem Inkohlungsgrad: der Einfluß des Inkohlungsgrades ist umstritten: nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen scheinen die Anthrazite (10 % Fl. Best.) generell ein höheres Adsorptionsvermögen als die übrigen Kohlen (10 % Fl. Best.) zu besitzen (GUNTHER 1965, PAUL 1967). Für beide Gruppen wurden einheitliche mittlere Adsorptionsisothermen vorgeschlagen.

der Petrographie: ihr Einfluß ist gering und im Rahmen dieser Arbeit zu vernachlässigen.

Ausführliche Diskussion bei KNIES (1966) und bei DAMBERGER & SCHALL (1967).

1.42 Kinetik der Methansorption bei konstanter Temperatur

Bei der Gaswanderung in der Kohle überlagern sich Adsorptions- und Diffusionsvorgänge, von denen die aktivierte Diffusion (siehe unten) als langsamster Prozeß geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Diffusion ist zu verstehen als ein Transportvorgang der Gasmoleküle, dessen Geschwindigkeit durch den Diffusionskoeffizienten D (cm^2/sec) beschrieben wird. Je nach der Porengröße ist zwischen verschiedenen Diffusionsarten mit unterschiedlicher Druck- und Temperaturabhängigkeit und verschiedenen Diffusionskoeffizienten zu unterscheiden (PETERS & JÜNTGEN). In den Poren mit Durchmessern größer als 10^2 AE (Makroporen)

überwiegen die freie- und die Kapillardiffusion. Diese sind druckabhängig (SCHILLING 1965, S. 17). In den Mikroporen ($< 10^2$ AE) dagegen herrschen Oberflächen- und Festkörperdiffusion, deren Diffusionskoeffizienten nach dem Arrheniusgesetz

$$(2) \qquad D = D_o \, e^{-\frac{E}{RT}}$$

D_o = Konstante (cm^2/sec)
E^o = Aktivierungsenergie (cal/mol)
R = universelle Gaskonstante
T = absolute Temperatur (^oK)

abhängig sind von der Aktivierungsenergie E [+)] und der Temperatur T; deshalb werden diese Diffusionsarten als aktivierte Diffusion bezeichnet.

Zur Beschreibung der Diffusion bei konstanter Temperatur - wie z.B. im Abbaueinwirkungsbereich unter Tage - geht SCHILLING von einem vereinfachten Modell aus. Er entwickelt mit den Randbedingungen, daß die Kohlekörner aus homogenem Material mit konstanter Porendichte aufgebaut sind, daß ihre Gestalt kugelförmig ist und daß die Gaskonzentration im Inneren der Körner zu Versuchsbeginn und außerhalb der Körner während der ganzen Versuchszeit konstant sind, 2 Gleichungen (I, II in Abb. 3) mit den Näherungslösungen I, II_1, II_2 und III, deren Gültigkeitsbereich aus Abb. 3 abzulesen ist.

II_2 ist, in anderer Form geschrieben, erstmals von BARRER & BROOK (1953) für den Anfangsverlauf der Sorption in Kohle angewandt worden. GUNTHER (1964) benutzt sie bei der direkten Methode der Gasinhaltsbestimmung zur Berechnung der Gasmenge, die zwischen dem Herauslösen der Probe aus dem Flöz und der Messung im Desorbometer entwichen ist (Kapitel 1.52). Ihr Gültigkeitsbereich wird übereinstimmend von GUNTHER und

---

+) die Aktivierungsenergie steigt mit dem Durchmesser der Gasmoleküle (SCHILLING 1967, Abb. 16); mit dem Inkohlungsgrad (FITZGERALD & van KREVELEN 1959); sie nimmt vermutlich mit dem Grad der tektonischen Zerrüttung ab, weil diese eine Auflockerung des Porengefüges (mündliche Mitteilung von GRÜNEKLEE) bewirkt.

SCHILLING bis zu einem Sättigungsgrad von 20 % (in Abb. 3 Q(t) = 20) angegeben.

Die Formeln gelten wegen der Reversibilität von Adsorption und Desorption (GUNTHER 1964, S. 20; SCHILLING 1965, Bild 16) in gleicher Weise für die Ausgasung. Sie sind nach SCHILLING (S. 103) geeignet, die Ausgasung der unter Tage hereingewonnenen Kohle zu beschreiben.

In diesen Gleichungen ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Korngröße d und von der Sorptionszeit t. Einen konstanten Wert nimmt er nur dann an, wenn

$$t \sim d^2 \qquad \text{oder} \qquad \frac{\log t}{\log d} = 2$$

Diese ideale Körnungsabhängigkeit ist dann gegeben, wenn für gleiche Sättigungsgrade die Sorptionszeit als Funktion der Korngröße im doppelt-logarithmischen Netz eine Gerade mit der Steigung S = 2 ergibt. Das gilt, wie Abb. 4 zeigt, nur für die höher inkohlten Kohlen und nicht für die von SCHILLING untersuchten Gasflammkohlen aus dem Flöz Kobold. Für diese ist der

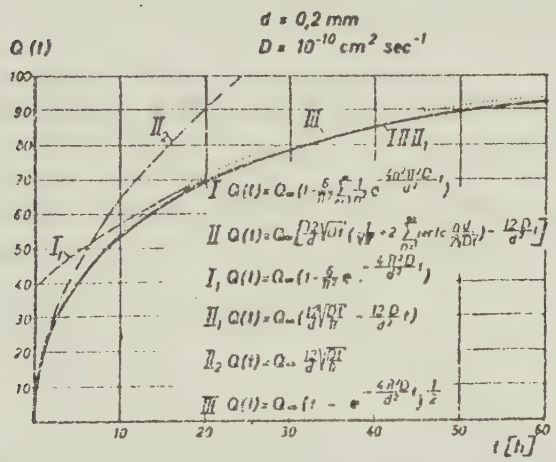

Abb. 3: Die Grund- (I, II) und Näherungsgleichungen (I_1, II_1, II_2, III) für die Diffusion in eine Kugel und ihre graphischen Darstellungen (aus SCHILLING 1965, Bild 4).

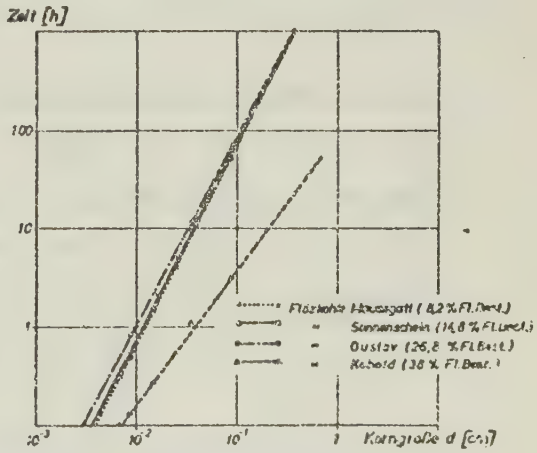

Abb. 4: Sorptionszeiten als Funktion der Korngröße für einen Sättigungsgrad von 50 % (aus SCHILLING 1965, Bild 15).

Einfluß der Korngröße wesentlich geringer als bei den anderen untersuchten Kohlen, was auf die Inhomogenität des Porensystems bei den Gasflammkohlen zurückgeführt wird: das Gas diffundiert nicht nur über die äußere Oberfläche in das Kohlekorn, sondern ebenfalls über Zuleitungsporen (Makroporen, >100 AE), die tief in das Korn hineinreichen. Damit ist die Randbedingung 2 nicht mehr erfüllt, der Einfluß des äußeren Korndurchmessers auf die Sorption nimmt ab (SCHILLING 1965, S. 73). Ebenso nimmt die Körnungsabhängigkeit mit dem Grad der tektonischen Zerrüttung, die zu einer Auflockerung des Porensystems führt, ab (mündliche Mitteilung von GRÜNEKLEE).

Dem Porensystem ist ein Netz von feinen und feinsten Haarrissen überlagert, die bei Druckentlastungen das Gas rasch abführen können. Bei großstückigen Proben sind die Risse als äußere Begrenzung der Kohlekörner anzusehen (GUNTHER 1964, S. 20), ihr mittlerer Abstand als effektiver Korndurchmesser, von dem man bei einer Beschreibung der Sorptionskinetik ausgehen muß. Der Abstand der Risse schwankt jedoch bei den verschiedenen Proben je nach mechanischer Beanspruchung durch die Tektonik, den Bergbau und die einwirkende Kraft beim Herauslösen der Probe. Darüberhinaus wechselt die Risse-Dichte mit den Streifenarten (SCHIMAZEK 1964, S. 41): die Risse sind in den Vitrit-Streifen am häufigsten und brechen oft an der Grenze zu den Mattkohlestreifen ab.

Eine Korngrößenabhängigkeit der Sorption ist also nur bis in die mittleren Abstände der Risse zu erwarten, und der Sorptionsverlauf wird mit der Risse-Dichte in den verschiedenen Proben starken Schwankungen unterworfen sein. In den hier bearbeiteten Proben liegen die mittleren Abstände der Risse zumeist im mm-, selten im cm-Bereich.

1.43 Ausgasung und Entgasung der höheren Kohlenwasserstoffe bei nicht isothermen Versuchsbedingungen

Bei der Gasbildung aus thermisch behandelten Kohlen unterscheidet HANBABA (1967) zwischen zwei Prozessen: dem Vorgang

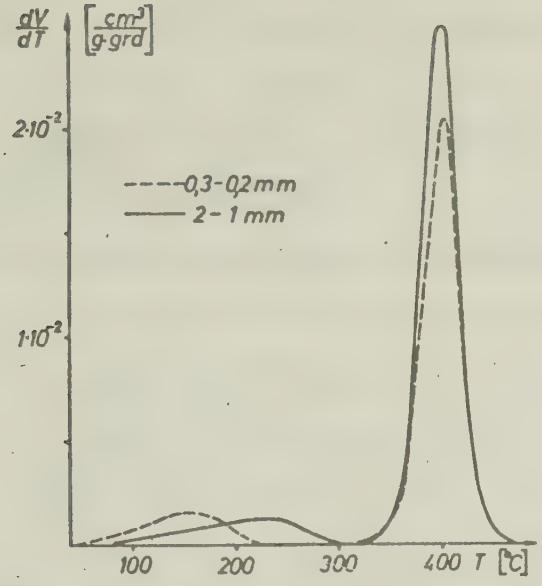

Abb. 5: Körnungseinfluß auf den Ausgasungs- und den Entgasungsprozeß von Propan aus der Kohle Dickebank (19 % fl. Best.; Aufheizgeschwindigkeit $m = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ grd/min). Aus HANBABA 1967, Abb. 5.

der Entbindung adsorptiv gebundener Gase, den er als Ausgasung bezeichnet, und dem Vorgang der Neuentstehung von Gasen bei der thermischen Zersetzung der Kohle (Pyrolyse), die er Entgasung nennt und bei der - im Unterschied zu der Ausgasung - auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten. Abb. 5 zeigt am Beispiel des Propans, daß sich beide Prozesse deutlich voneinander abheben und offenbar unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten folgen.

Der Ausgasungsprozeß ist ein Transportvorgang, für den die im vorigen Kapitel behandelten Diffusionsgesetze gelten. HANBABA beschreibt die Ausgasung mit der Formel

$$(3) \quad \frac{dV}{dT} = 24\, V_o \frac{D}{md^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -4n^2\pi^2 \frac{1}{md^2} \int_{T_o}^{T} D\, dT \right\}$$

mit V_o = insgesamt enthaltene Gasmenge (cm^3)
D^o = Diffusionskoeffizient (cm^2/min)
m = Aufheizgeschwindigkeit (grd/min)
d = Korndurchmesser (cm)
T = Temperatur (^oK)
T_o = Anfangstemperatur (^oK)

Für den aktivierten Prozeß, der die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, ist nach (2), Kapitel 1.42, für D die Funktion

$D_o \cdot \exp(-E/RT)$ einzusetzen. D ist also veränderlich mit der Materialkonstanten D_o, der Aktivierungsenergie E und der absoluten Temperatur T.

Nach (3) nimmt die pro Temperatureinheit desorbierte Gasmenge mit steigenden Korndurchmessern und Aufheizgeschwindigkeiten ab; sie steigt mit dem Diffusionskoeffizienten und der in der Kohle enthaltenen Gasmenge.

Wenn die 1. Ableitung der Gleichung (3) gleich null gesetzt wird, ergibt sich die Temperatur des Ausgasungsmaximums. Diese steigt bei konstantem E (d.h. bei vorgegebenem Durchmesser der Gasmoleküle und vorgegebenem Inkohlungsgrad) mit der Aufheizgeschwindigkeit und der Korngröße an; sie sinkt mit D_o. Werden D_o, m und d konstant gehalten, wächst T_M mit der Aktivierungsenergie E (d.h. mit dem Durchmesser der Gasmoleküle, mit dem Inkohlungsgrad und dem tektonischen Zustand der Kohle, vgl. Fußnote in Kapitel 1.42).

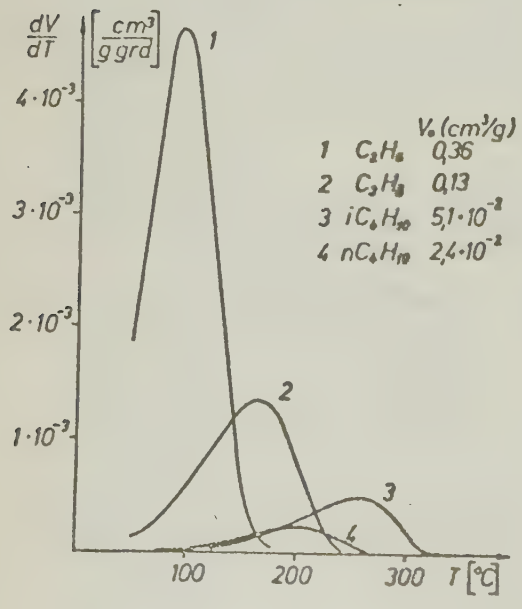

Abb. 6: Desorption gesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Kohle Dickebank (19 % fl. Best., Aufheizgeschwindigkeit m = 2,6 · 10^{-2} grd/min, Körnung 0,3 - 0,2 mm). Aus HANBABA 1967, Abb. 9.

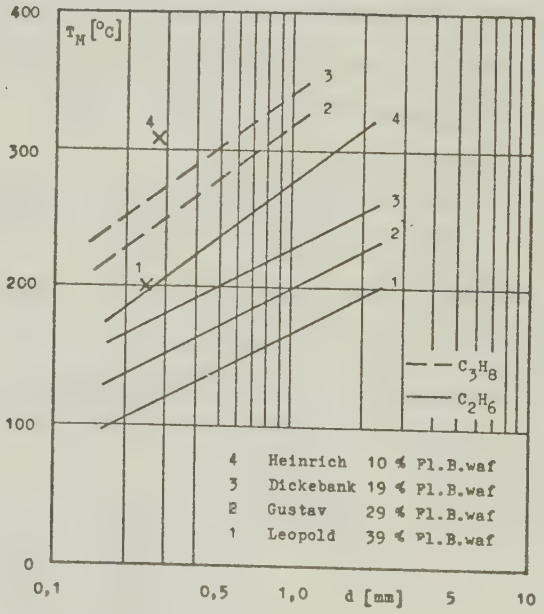

Abb. 7: Abhängigkeit der Äthan- und Propan-Ausgasungsmaxima T_M von der Körnung und dem Inkohlungsgrad (m = 0,88 grd/min). Nach HANBABA 1967, Abb. 14.

Die Verschiebung der Ausgasungsmaxima mit der C-Zahl bzw. dem Moleküldurchmesser zu höheren Temperaturen zeigt die Abb. 6. In Abb. 7 sind die Abhängigkeiten der Ausgasungsmaxima von der Korngröße und vom Inkohlungsgrad dargestellt. Der Zusammenhang mit der Aufheizgeschwindigkeit wird im nächsten Kapitel erörtert.

Die Entgasung ist vor allem von der Aufheizgeschwindigkeit m (grd/min) und vom Inkohlungsgrad abhängig. Sie setzt für alle Kohlenwasserstoffe nahezu gleichzeitig bei etwa 300 °C ein. Das Maximum z.B. der Äthanabspaltung beträgt in der Gasflammkohle Fürst Leopold (39,5 % Fl. B.) 360 °C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $2,5 \cdot 10^{-3}$ grd/min; mit 0,88 grd/min liegt das Maximum erst bei 440 °C. Die Maxima der höheren Kohlenwasserstoffe sind geringfügig in Richtung tieferer Temperaturen verschoben. Sie liegen bei den reifen Kohlen höher als bei den jungen Steinkohlen.

1.44 Anwendung auf die vorliegende Arbeit

In dieser Arbeit wurden Gasflammkohlen untersucht, die ihrem Inkohlungsgrad nach mit der von HANBABA bearbeiteten Flözkohle Fürst Leopold aus dem Ruhrgebiet vergleichbar sind. Die Aufbereitung der Proben erfolgte in 3 Schritten:
1. Zerkleinerung, wobei nach der Methode GEDENK 40 % des Mahlgutes feiner als 0,12 mm, mit der Scheibenschwingmühle 85 % feiner als 0,04 mm aufgemahlen wurde (Tabelle 1, S. 24). Die feine Fraktion der Scheibenschwingmühle besteht - wie Abb. 11 deutlich zeigt - zum weit überwiegenden Teil aus Körnern unter 0,01 mm. Partikel, die in der Abbildung größer erscheinen, stellen zumeist Zusammenballungen mehrerer kleinerer Körner dar.

Bei der Scheibenschwingmühle (Versuch 2_1 in Tabelle 4) erwärmte sich das Gefäß beim Mahlen in 40 Minuten auf 50 °C (Abb. 8).

2. Aufheizen auf 120 °C mit einer Temperatursteigerung von etwa 7 grd/min bei der Methode GEDENK und maximal 3,5 grd/min

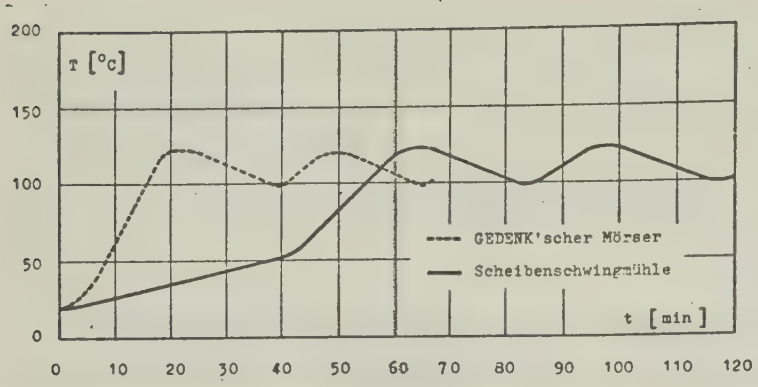

Abb. 8: Temperaturentwicklung bei der thermischen Aufbereitung im GEDENK'schen Mörser und im Mahlgefäß der Scheibenschwingmühle.

bei der Scheibenschwingmühle.

3. Ausheizen bei 100 bis 120 °C - 20 Minuten (Methode GEDENK) bzw. 20 bis 60 Minuten (Scheibenschwingmühle) -, wobei die Heizung bei einer Wandtemperatur des Mörsers bzw. Mahlgefäßes von 110 °C aus- und bei 100 °C wieder eingeschaltet wurde. Den Temperaturverlauf im Innern der Scheibenschwingmühle zeigt Abb. 8.

Man wird also den Desorptionsvorgang in den Gefäßen recht gut beschreiben können, wenn man Korngrößen von über 0,12 mm und von unter 0,04 mm und Aufheizgeschwindigkeiten von 3,5 und 7 grd/min in Rechnung stellt.

Als Beispiel sei die Propan-Ausgasung aus der Flözkohle Dickebank (19 % Fl. B.) genommen:

Die Ausgasungsmaxima von Propan (E = 13 kcal/mol) mit m = 0,88 grd/min liegen für eine 0,12 mm-Fraktion der Kohle Gustav bei 180 °C, für eine 0,04 mm-Fraktion bei 120 °C (Abb. 7). Für die Kohle Leopold ist T_M etwa 40 °C tiefer anzunehmen (Abb. 7), die Ausgasungsmaxima liegen dann bei 140 °C und bei 80 °C. Mit diesen Werten läßt sich aus HANBABA 1967, Abb. 7, für eine 0,12 mm-Fraktion der Kohle Leopold bei m = 7 grd/min (Methode GEDENK) ein T_M von 200 °C und für eine 0,04 mm-Fraktion bei m = 3,5 grd/min (Scheibenschwingmühle) ein T_M von 100 °C extrapolieren.

Man muß demnach das Propan-Ausgasungsmaximum bei den Versuchsbedingungen im GEDENK'schen Mörser jedenfalls höher als 200 °C annehmen, weil nur knapp die Hälfte des Mahlguts

< 0,12 mm zerkleinert wird. In der Scheibenschwingmühle liegt das Ausgasungsmaximum von Propan unter 100 °C, weil 85 % des Mahlguts feiner als 0,04 mm gemahlen werden. Das bedeutet, daß Propan nicht mit der Methode GEDENK, wohl aber bei den hier angewandten Versuchsbedingungen mit der Scheibenschwingmühle vollständig zu desorbieren ist. Die Experimente (4. Versuchsreihe, Versuch 2 in Kapitel 2.13) bestätigen das.

Abb. 6 zeigt, daß das Ausgasungsmaximum von n-Butan nur wenig höher als das von Propan liegt. Auch die i-Butan-Ausgasung setzt in diesem Bereich schon kräftig ein. Zumindest für die Körner unter 0,01 mm ist deshalb auch mit einer vollständigen Desorption der Butane zu rechnen, was ebenfalls experimentell nachgewiesen wurde (Tabelle 4 in Kapitel 2.13).

1.5 Methoden der Gasinhaltsbestimmung

1.51 Indirekte Gasinhaltsbestimmung

Die Druckabhängigkeit der Methansorption wird ausgenutzt, um aus dem Gasdruck im Flöz den Gasinhalt der Kohle zu bestimmen (LINSEL 1963; KNIES 1966). Dazu werden im Labor an einer bis auf 0,3 % Restfeuchte getrockneten und entgasten 0,1 mm-Fraktion der Kohle Adsorptionsisothermen (Abb. 9) gemessen, die bei konstanter Temperatur jedem gewünschten Druck p eine adsorptiv gebundene Gasmenge Q(p) zuordnen. Bei Kenntnis der

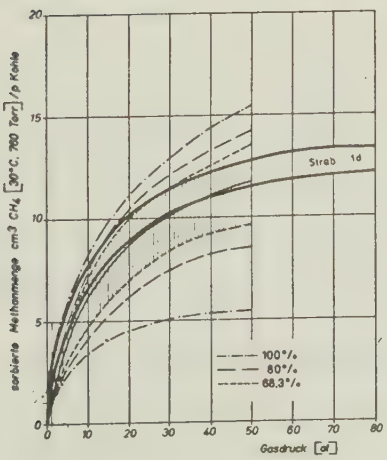

Abb. 9: Gemittelte Sorptionsisotherme für das Saarkarbon und Sorptionsisothermen für den Streb 1d bei 30 °C und 760 Torr (aus GIESEL, HÜCKEL & MÜLLER 1967).

im Desorbometer wird gemessen (Gasmenge Q_2) und dann nach dem $\sqrt{t}$-Gesetz (Kapitel 1.42, Abb. 3) die Gasmenge zwischen Entnahme und Einschließen in den Behälter errechnet (Q_1). Schließlich wird in einer Vibrationskugelmühle bei Raumtemperatur die gegen eine CH_4-Atmosphäre von 1 bar desorbierbare Restgasmenge (Q_3) bestimmt. $Q_1 + Q_2 + Q_3$ wird als der gesamte gegen die Wetter desorbierbare CH_4-Inhalt des Flözes angesehen. In der Kohle ist dann noch -- wie aus der Adsorptionsisotherme abgelesen wird -- etwa 1 m^3 CH_4/t gebunden.

Dieses Verfahren wird in den saarländischen Gruben mit gutem Erfolg zur Bestimmung des Grubengasinhalts der Kohlen angewandt; es ist ungeeignet zur Messung der höheren Kohelwasserstoffe. Der Inertgasanteil wird nicht in jedem Fall bestimmt. Gelegentlich werden Kontrollmessungen durchgeführt, die in den lothringischen Kohlen Inertgasanteile von durchschnittlich 10 % -- fast ausschließlich CO_2 -- ergeben. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit ist es im Bereich der Grube Luisenthal notwendig, wegen der starken Schwankungen der Inertgasanteile in jedem Streb einige Inertgasbestimmungen durchzuführen.

1.6 Spezielle Arbeitsmethoden

1.61 Das Probenmaterial

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden aus Streben entnommen, die im bis dahin vom Bergbau noch nicht beeinflußten Gebirge standen, die also weder über- noch unterbaut waren.

a) Im Bereich der Streben 1d und 1h (Südfeld der Grube Luisenthal, Abb. 21) wurden Menge und Zusammensetzung von Gasen aus Bohrlöchern in Flöz 1 und im Hangenden von Flöz 1 gemessen. Diese Gase -- im Folgenden als Flözgase bezeichnet -- wurden über einen längeren Zeitraum regelmäßig untersucht, um eventuell Veränderungen bei der Annäherung der Abbaufront zu erfassen.

b) Menge und Zusammensetzung der noch in der Kohle adsorbierten

Gase ("Restgase") wurden im Bereich des Strebs 1d, Südfeld, und der Streben 1U, 1V und 4D, Alsbachfeld, gemessen. Bei der Auswahl der Proben standen zwei Gesichtspunkte im Vordergrund: Erstens sollten Kohleproben von unterschiedlichem Vorausgasungsgrad untersucht werden; deshalb wurden Proben vom Streckenstoß, von der Strebfront und aus Kernbohrungen entnommen. Zweitens sollten Zufälligkeiten, die sich bei der Entnahme einzelner Proben ergeben können, möglichst ausgeschaltet werden; deshalb wurden stets mehrere, über das ganze Flözprofil oder wenigstens einengrößeren Abschnitt des Profils (Kernproben!) verteilte Proben entnommen.

Handstücke von der Strebfront wurden sofort gasdicht verpackt, ebenso das aus der Kernbohrung im Streb 1 V abgefangene Bohrklein; Kernproben (Durchmesser 42 mm) lagen bis zu einer halben Stunde im Kernrohr, ehe das Gestänge gezogen und der Kern zugänglich war. Zur Aufbewahrung der Proben dienten gasdichte zylindriche Gefäße (Autoklaven) aus verchromtem Messing mit einem Schraubdeckel, in den ein Nadelventil eingelassen war. Die Proben wurden bis zur Aufbereitung im Labor bei Zimmertemperatur gelagert. Mit dem "Zeitpunkt der Probenahme" ist im folgenden der Moment des Einschließens der Proben in den Autoklaven gemeint.

Die Entnahmestellen der Gasproben sind mit Bl. (= Gasbohrloch) die der Kernproben mit Brg. (= Kernbohrung) gekennzeichnet. Bei der Bezeichnung der Proben steht S für eine Serie über das Flöz verteilter Proben und K für Kohle; die Buchstaben h, d, U, V und D kennzeichnen die Streben, aus denen die Proben stammen. Zahlen vor den Strebbezeichnungen beschreiben das Flöz, z.B. Kern 1 V aus Flöz 1, 4 D aus Flöz 4. Sind von einer Entnahmestelle mehrere Proben entnommen oder sind an einzelnen Proben Serienuntersuchungen durchgeführt worden, dann ist die Proben- bzw. Analysenfolge durch Indizes angegeben: SKU_{1-11}, Kern 1 V_{1-25} usw. Die Proben I - XII stammen aus dem Streb 1 d, XV und XVII aus den Streben 1U/1V.

In den folgenden Aufstellungen ist das gesamte Probenmaterial übersichtlich geordnet (vgl. Abb. 21).

Flözgasmessungen im Südfeld:

Herkunft der Gase	Streb 1d	Streb 1h
aus Flöz 1	Bl. 477	Bl. 147
aus dem Hangenden von Flöz 1	Bl. 80	Sammel-leitung

Restgasmessungen:

Herkunft der Kohleproben	Südfeld (Streb 1d)	Alsbachfeld (Streb 1U/1V, 4D)
vom Streckenstoß, Flöz 1	I, II	K1V
von der Strebfront	$1d_{1-3}$	SKU, SKV, K2V, 4D
Bohrklein aus Flöz 1	---	Kern 1V
Kern aus Flöz 1	III, IV	Kern 1V
Kerne aus dem Hangenden von Flöz 1	I,VI,VIII,XII	XV, XVII

Am Kernmaterial aus den Bohrungen 519 und 636 wurden weitere Untersuchungen von LEYTHAEUSER 1968 (Verteilung der schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe; Material u.a. aus Brg. 519) und REINKENSMEIER 1968 (Restgasbestimmungen aus Nebengesteinen; Material u.a. aus Brg. 519 und Brg. 636) durchgeführt. Außerdem liegen aus der Brg. 519 Gasdruckmessungen von GIESEL & HÜCKEL (1966) vor.

1.62 Die Aufbereitung der Proben

Im chemischen Hauptlabor der Saarbergwerke AG in Heinitz wurden die Proben nach der von GEDENK et al. (1963) beschriebenen Methode aufbereitet:

Ein Kohlebrocken von etwa 30 g wurde in einen Stahlmörser gebracht, in dessen Deckel ein Messingpistill durch einen Gummi-

balg eingeführt war. Der gasdicht verschlossene Mörser, aus dem -- um eine Oxydation bei der Aufbereitung zu verhindern -- die Luft mit Argon herausgespült war, wurde auf eine elektrische Heizplatte gestellt, die Kohle im Innern etwa 15 Minuten lang zerkleinert und auf 100 - 120 °C erhitzt und weitere 20 Minuten in diesem Temperaturbereich ausgeheizt (Abb. 8). Das desorbierte Gas wurde bei einem Druck von etwa 200 - 300 Torr in einem Quecksilbervolumter gesammelt und zuletzt das noch im Mörser enthaltene Gas mit Argon in das Volumeter gespült.

Trotz ihrer großen Nachteile wurde diese Methode angewandt, um die Ergebnisse mit den parallel laufenden Untersuchungen an der Tiefbohrung Saar I und mit den Arbeiten von GEDENK et al. in Norddeutschland und im Ruhrkarbon vergleichen zu können.

Der Hauptnachteil dieser Methode ist die unkontrollierbare Aufmahlung. Denn je nach Zähigkeit und tektonischem Zustand des Aufgabegutes sowie nach der Sorgfalt beim Mörsen wird der Zerkleinerungsgrad schwanken, was Schwankungen in der Ausbeute vor allem der relativ schwer beweglichen höheren Kohlenwasserstoffe ab Äthan (HKW) zur Folge hat.

Diesen Fragen wird in Kapitel 2.1 nachgegangen, wo der Desorptionseffekt der Methode GEDENK verglichen wird mit der Desorption in einer Scheibenschwingmühle (Typ T 250 der Fa. Siebtechnik, Mülheim; gasdichtes Mahlgefäß mit 250 cm^3 Nutzinhalt, innen beschichtet mit der Speziallegierung "Colmonoy": 65 - 70 % Ni, 13 - 20 % Cr, 2,8 - 4,8 % B und maximal 10 % Fe + Si + C. In den Deckel ist ein Abzughahn zum Spülen und zum Abziehen des desorbierten Gases eingelassen) und in einer Kugelmühle (Typ Pulverisette der Fa. Fritsch, Idar-Oberstein; gasdichter Hartkeramikbecher mit 4 Porzellankugeln von 20 mm ø , Nutzinhalt 150 cm^3. In den Deckel ist ein Abzughahn eingelassen).

1.63 Die Analyse der Desorptionsgase

Die desorbierten Gase wurden im chemischen Hauptlabor fraktometrisch analysiert. Zum Einsatz kamen 3 Chromatographen der Firma Perkin Elmer: — zur Trennung von O_2, N_2, CH_4 und CO diente

- das Gerät PE 116 E/H mit einem Molekularsieb Typ A5 von 4 m Länge und einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Anzeige besorgte ein Hitzdrahtdetektor;

- das gleiche Gerät, ausgestattet mit einer Silikagel-Säule (Länge 2 m, Innendurchmesser 4 mm) wurde benutzt zur Trennung von CO_2 und Äthan, die ebenfalls durch einen Hitzdrahtdetektor angezeigt werden;

- die höheren Kohlenwasserstoffe ab Propan wurden gemessen mit dem Gerät PE F6/4F mit einer Squalan-benetzten Kapillarsäule (nach GOLAY) von 50 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,25 mm. Als Meßelement diente ein Flammionisationsdetektor.

Als Trägergas wurde Argon benutzt.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe des elektronischen Integrators CRS 11 der Firma Techmation. Bei sämtlichen Analysen wurde der Sauerstoffgehalt mitbestimmt, um den Luftanteil herausrechnen zu können. Die Desorption im Labor fand stets in einer Argon-Atmosphäre statt, um Reaktionen mit der Luft nach Möglichkeit auszuschließen. Alle Analysen sind auf Normalbedingungen (0 °C, 760 Torr) umgerechnet.

2 VORUNTERSUCHUNGEN

2.1 Apparative Einflüsse auf die Restgasausbeute

2.11 Desorption von Restgasen: Allgemeines und Methode GEDENK

Aus der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Gewinnung von Restgasen bekannt (FISCHER et al. 1932, mit Zitat älterer Autoren GEDENK et al. 1963; GEBERT et al. 1964; GUNTHER 1964; HANBABA 1967). Als Arbeitsmethoden werden angeführt: Zerkleinern des Untersuchungsmaterials, Ausheizen und Verdrängen des Restgases, in verschiedenen Kombinationen und mit jeweils anderen Apparaturen und Spülgasen.

Die Zerkleinerung des Aufgabegutes bewirkt durch die Verkürzung der Diffusionswege eine Beschleunigung der Ausgasung (Kapitel 1.43, Abb. 7). Das Ausheizen führt wegen der Temperaturabhängigkeit der aktivierten Diffusion, die als geschwindigkeitsbestimmender Prozeß bei der Gaswanderung anzusehen ist (Kapitel 1.42), zu einer beschleunigten Gaswanderung (Kapitel 1.43). Entgasungsreaktionen (Pyrolyse) sind bei den im Rahmen dieser Arbeit angewandten Ausheiztemperaturen nicht zu erwarten (Kapitel 1.43, Abb. 5), es ist also anzunehmen, daß lediglich adsorptiv gebundene Gase freigesetzt werden.

Durch Aufpressen von adsorptionsfreudigen Gasen, die das Restgas aus seiner Bindung verdrängen und eine erneute Adsorption verhindern, läßt sich die Desorption noch vervollkommnen (GEBERT et

	Methode GEDENK	1.Versuchsreihe Methode GEDENK	2.Versuchsreihe Bohrklein	3.Versuchsreihe Kugelmühle	4.Versuchsreihe Scheibenschwingmühle
Vergleichsmessungen	--	4	4	7	3
Herkunft der Kohle	--	$SKU_{2,5,7,9}$	Brg.Kern 1V	1d ; Kern 1V SKV ; K2V	Streb 4D
Einwaage	20 - 30 g	20 - 30 g	20 - 30 g	20 - 30 g	80 - 90 g
Mahldauer	15 min	15 min	ohne Mahlen	20 - 30 min	45 - 60 min
Kornfraktionen nach dem Mahlen: < 0,04 mm		17 %	Fraktion	30 %	85 %
0,04 - 0,12 mm		22 %	von	20 %	15 %
> 0,12 mm		61 %	1 - 5 mm	50 %	--
Ausheizen	20 min 100 - 120 °C auf einer elektr.Platte	ohne Ausheizen	20 min 100 - 120 °C auf einer elektr.Platte	40 min 90 - 100 °C im Wasserbad	60 min 100 - 120 °C auf einer elektr.Platte
Vergleich zwischen	--	Methode GEDENK GED.ohne Heizen	Methode GEDENK GED.ohne Mahlen	Kugelmühle Meth.GEDENK	Schwingmühle Meth. GEDENK

Tabelle 1: Die in den Versuchsreihen 1 bis 4 angewandten Aufbereitungsmethoden mit Korngrößenverteilung des Mahlgutes.

al. 1964). Auf die Verwendung dieser Methode wurde im Interesse eines unverfälschten Gasspektrums verzichtet.

Um die Wirkung von Ausheizen und Zerkleinerung auf das Desorptionsverhalten der verschiedenen Restgaskomponenten und damit den Wirkungsgrad der GEDENK'schen Methode (Kapitel 1.62) zu untersuchen, wurden in Vorversuchen verschiedene Aufbereitungsmethoden miteinander verglichen. Jeweils identische Proben wurden nach der Methode GEDENK einmal mit und einmal ohne Ausheizen (1. Versuchsreihe) und einmal mit und einmal ohne Zerkleinern (2. Versuchsreihe) aufbereitet. Diese Versuche wurden mehrfach wiederholt. Schließlich wurden Kohleproben mit einer gasdichten Scheibenschwingmühle (4. Versuchsreihe), feiner als das beim GEDENK'schen Verfahren praktikabel ist, aufgemahlen und die Desorptionsgase mit den nach der Methode GEDENK desorbierten Gasen verglichen. Die Daten über die Herkunft der Proben, Aufbereitungsmethoden und Korngrößenverteilung des Mahlgutes sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

2.12 Die Wirkung der Ausheiztemperatur auf die Restgasausbeute

1. Versuchsreihe: Identische Kohleproben wurden in GEDENK'schen Mörsern gleichzeitig zerkleinert, je einmal bei 100 - 120 °C (Gasausbeute Q_a) und bei Raumtemperatur (Gasausbeute Q_b). Die Analysen der desorbierten Restgase sind in Tabelle 2, die Quotienten $\frac{Qa}{Qb}$ in Abb. 10 eingetragen.

Die Ausbeute an Methan war nach dem Ausheizen 1,5fach bis doppelt so hoch, die Äthanmenge 3 bis 4fach, Propan 6 bis 9fach, Butan 13 bis 24fach und Pentan mehr als 40fach höher als nach der Aufbereitung bei Raumtemperatur (Abb. 10). Hexane (Sdp. von n-Hexan 69 °C) und höhere Homologe konnten nach der Aufbereitung bei Raumtemperatur nicht mehr festgestellt werden. Nach dem Ausheizen jedoch waren sämtliche i-Hexane, n-Hexane und in einem Fall sogar das i-Heptan 2,4 Dimethylpentan nachzuweisen; außerdem einige Naphtene. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die oberhalb 300 °C als Produkte chemischer Reaktionen auftreten (Kapitel 1.43), fehlen. Auch die Reaktionsprodukte CO und H_2 wurden nicht festge-

Proben	SKU_2		Quotienten	SKU_5		Quotienten	SKU_7		Quotienten	SKU_9		Quotienten
	mit Heizen	ohne Heizen		mit Heizen	ohne Heizen		mit Heizen	ohne Heizen		mit Heizen	ohne Heizen	
Analyse	30.4.	1.5.		3.5.	4.5.		30.4.	1.5.		3.5.	4.5.	
Methan	320	178	1,8	384	184	2,1	413	247	1,7	362	268	1,4
Äthan	81	23	3,5	120	28	4,2	103	29	3,5	105	36	2,9
Propan	19	3,02	6,3	28	3,30	8,5	26	3,60	7,2	25	4,30	5,8
i-Butan	1,14	0,14	7,9	1,36	0,08	16	1,43	0,10	14	1,49	0,13	11
n-Butan	2,63	0,14	19	3,74	0,15	25	4,29	0,15	29	3,64	0,18	20
i-Pentan	0,36	0,013	28	0,48	0,006	75	0,50	0,016	31	0,49	0,005	104
n-Pentan	0,42	0,004	100	0,53	--	--	0,66	0,014	47	0,56	--	--
CO_2	135	65	2,1	135	34	3,8	169	101	1,7	111	62	1,8
N_2	325	198	1,6	463	147	3,2	473	300	1,6	323	294	1,1
Umgerechnet auf den Restgasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme :												
CH_4	700	554	1,3	700	500	1,4	700	534	1,3	700	606	1,2
CO_2	350	280	1,3	350	250	1,4	350	270	1,3	350	300	1,2
N_2	1000	870	1,1	1000	680	1,5	1000	830	1,2	1000	970	1,0

Tabelle 2: Restgasinhalte (10^{-3} m^3/t Kohle) von Kohleproben aus Streb 1U, nach der Methode GEDENK mit und ohne Ausheizen aufbereitet. Probenahme am 14. 4. 1966, Analysen nach 16 - 20 Tagen. Gasinhalte zum Zeitpunkt der Probenahme (aus Abb. 25): CH_4 700, CO_2 350, N_2 1000.

stellt. Demnach werden mit der Methode GEDENK tatsächlich nur adsorptiv gebundene Gase ("Restgase") und keine Abspaltungsprodukte freigesetzt. Das war nach den Arbeitsergebnissen von HANBABA 1967 auch nicht anders zu erwarten (Kapitel 1.43).

Die Ausbeute an CO_2 ist nach dem Ausheizen etwa doppelt so hoch wie bei den Versuchen ohne Ausheizen; die N_2-Ausbeute erhöht sich durch das Ausheizen etwa auf das 1,5 bis 1,7fache (Tabelle 2). Allerdings gelten diese Werte -- ebenso wie die des CH_4 -- nur für die Restgasgehalte 16 - 20 Tage nach der Probenahme und streuen mit der Menge des in der Kohle noch gebundenen Gases. Deshalb ist es notwendig, für die leichtflüchtigen Komponenten CH_4, CO_2 und N_2 Quotienten zu berechnen, die auf vergleichbare Restgasmengen bezogen sind, z.B. auf den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme.

Bei der Probenahme enthielten die Kohlen -- wie ein Vergleich mit den übrigen Proben aus den Streben 1U/1V und mit der Ausgasungskurve in Abb. 19 zeigt -- etwa 700 l CH_4, 350 l CO_2 und 1000 l N_2/t Kohle (aus Abb. 25), also jeweils nahezu das Dop-

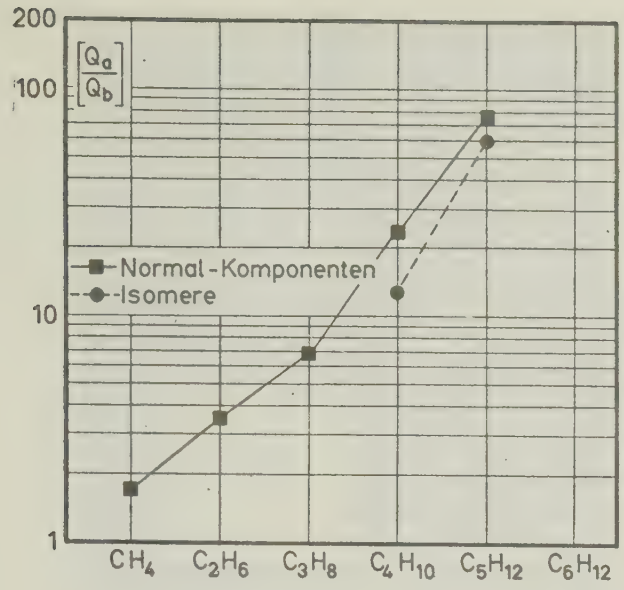

Abb. 10: Abhängigkeit der Restgasausbeute von der Heiztemperatur, Mittelwerte aus 4 Versuchen. Q_a = Gasausbeute nach der Methode GEDENK mit Ausheizen; Q_b = Gasausbeute nach der Methode GEDENK ohne Ausheizen.

pelte der im Labor desorbierten Restgasmengen. Werden den Restgasmengen die zwischen Probenahme und Aufbereitung entwichenen Gase hinzugerechnet, verringern sich die Quotienten aller drei Komponenten auf etwa 1,3 (unterer Abschnitt in Tabelle 2). Bezogen auf den ursprünglichen Gasinhalt, der unter den gegebenen Bedingungen etwa 30 - 50 % über dem Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme liegen dürfte, verringern sich die Quotienten noch weiter.

Eine solche Umrechnung erübrigt sich für die schwerer flüchtigen HKW, weil diese in nennenswerten Mengen erst nach Zerkleinerung und Ausheizen freigesetzt werden. So sind - wie später gezeigt wird (Kapitel 2.3) - nach 3 Wochen nicht mehr als 5 % der gesamten bei der Probenahme adsorbierten Äthanmenge entbunden. Mit steigender C-Zahl der Paraffine nimmt die Flüchtigkeit rasch ab. Deshalb sind die HKW-Quotienten ab Propan in der Abb. 10 durch Vorausgasung bei der Lagerung praktisch unverfälscht. Sie zeigen, wie stark die HKW-Ausbeute von der Heiztemperatur abhängt.

In der Abbildung liegen die n-C_4- und n-C_5-Quotienten über den zugehörigen Isomeren-Quotienten. D.h. bei diesen Versuchen, also bei vergleichbarem Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes, fallen nach dem Ausheizen relativ mehr n-KW als i-KW an.

Dagegen nimmt bei gleichbleibenden Heiztemperaturen die i-KW-Ausbeute mit wachsendem Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes stärker zu als die der n-KW.

2.13 Wirkung der Zerkleinerung des Mahlgutes auf die Restgasausbeute

In 3 weiteren Versuchsreihen wurde untersucht, wie sich bei gleichbleibenden Temperatur- und Druck-Bedingungen Menge und Zusammensetzung der Restgase mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes verändern. Kohleproben aus dem Alsbachfeld wurden

1. nur thermisch desorbiert (2. Versuchsreihe mit Bohrklein aus der Bohrung Kern 1V),
2. mit einer Kugelmühle (3. Versuchsreihe mit Kohlestücken von der Strebfront 1U) und
3. mit einer Scheibenschwingmühle (4. Versuchsreihe mit Kohlestücken von der Strebfront 4D) aufgemahlen

und mit jeweils identischem, nach der Methode GEDENK aufbereiteten Material verglichen.

In Tabelle 1 sind die Kornverteilungen im Mahlgut der verschiedenen Aufbereitungsmethoden aus jeweils 3 Siebanalysen zusammengestellt. Der weitaus beste Mahleffekt wird mit der Scheibenschwingmühle (feine Fraktion in Abb. 11) erzielt. Sehr unbefriedigend war die Mahlleistung der Kugelmühle. In dem Mahlbecher aus Hartporzellan, der zur Verfügung stand (mit vier Porzellankugeln von 20 mm ⌀), blieben in 15 Versuchen je nach Beschaffenheit der Kohle bis zu 50 % des Aufgabegutes unzerkleinert: die zähen Mattkohlestreifen widerstehen der Zerkleinerung, werden kugelförmig abgerollt und finden sich in Stücken bis zu Haselnußgröße im Mahlgut.

2. Versuchsreihe: Aus der Spülung der Kernbohrung 1V wurde eine Bohrklein-Fraktion zwischen 1 und 5 mm aus etwa 15 m Tiefe abgefangen und in Autoklaven gefüllt. Das Material wurde in 3 Versuchen je einmal nach der GEDENK'schen Methode aufbereitet (Gasausbeute Q_a) und einmal nur thermisch -- 4 Stunden lang bei 100 - 120 °C -- ohne Zerkleinerung ausgegast (Gasausbeute Q_c, Analysen in Tabelle 3). Die im Autoklaven desor-

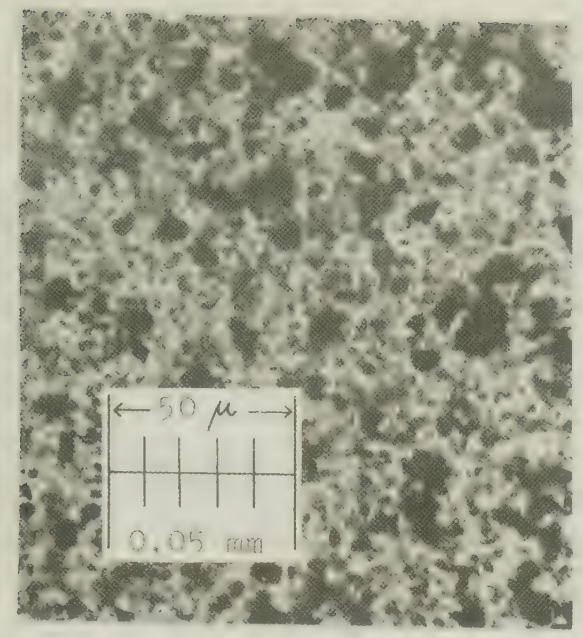

Abb. 11: Kornverteilung in der feinen Fraktion aus der Scheibeschwingmühle.

bierte Gasmenge ging in die Berechnung der Quotienten $\frac{Qa}{Qc}$ (Abb. 12, Mittelwerte aus 4 Vergleichsuntersuchungen) mit ein, so daß diese wie in der 1. Versuchsreihe bezogen sind auf den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme.

Mit diesen Messungen war zweierlei beabsichtigt:
erstens sollte die Restgasausbeute nach der Methode GEDENK verglichen werden mit der Restgasausbeute nach ausschließlich thermischer Desorption und
zweitens sollte untersucht werden, welche Aussagen die Restgasanalysen von Bohrklein über den ursprünglichen Gasinhalt des Flözes zulassen, vor allem im Hinblick auf die von GEDENK bearbeiteten Proben aus dem Bohrgut der Bohrung Saar I.

In der ersten Spalte der Tabelle 3 sind die Gasinhalte des Kerns 1V zum Zeitpunkt der Probenahme (vgl. Kapitel 3,3, Zahlen aus Abb. 25) eingetragen. Das entspricht dem Gasinhalt des Flözbereichs, dem das Bohrklein entstammt, mithin dem "in situ - Gasinhalt" des Bohrkleins. Von dieser Gasmenge enthält das Bohrklein zum Zeitpunkt des Einschließens in die Autoklaven (= freies Gas + Restgas; Tabelle 3), also direkt nach dem Abfangen aus der Spülung, nur noch etwa 50 % und zwar -- verteilt auf die einzelnen Komponenten -- noch 40 % Methan, je 60 % Äthan und Propan, 70 % Butan, je 100 % Pentan und Hexan, etwa 80 % CO_2 und 40 - 50 % N_2. 9 Tage nach der Probe-

	Gasinhalt des Kerns 1V zum Zeitpunkt der Probenahme (= Restgas + freies Gas)	im Autoklaven desorbiertes Gas aus Bohrklein von Kern 1V (freies Gas)	Restgas aus dem Bohrklein der Kernbohrung 1V zum Zeitpunkt der Probenahme (= Restgas + freies Gas)						Quotienten Q_a/Q_b, bezogen auf den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme (= Restgas + freies Gas)
			22.3.67		5.4.67		10.4.67		
			Methode GEDENK (Q_a)	4 Stdn. geheizt (Q_b)	Methode GEDENK (Q_a)	4 Stdn. geheizt (Q_b)	Methode GEDENK (Q_a)	4 Stdn. geheizt (Q_b)	
Methan	100	97	265	259	162	143	167	125	1,2
Äthan	99	9,1	51,1	56,8	46,9	29,4	51,1	22,7	1,6
Propan	29	0,95	16,1	13,6	14,0	9,1	12,0	5,5	1,7
i-Butan	1,8	0,05	1,09	0,67	1,08	0,49	0,88	0,24	2,4
n-Butan	4,1	0,06	2,63	1,81	2,59	1,61	2,38	0,88	1,9
i-Pentan	0,42	Spuren	0,28	0,14	0,32	0,13	0,28	0,07	2,9
n-Pentan	0,27	Spuren	0,18	0,10	0,21	0,12	0,18	0,06	2,1
i-Hexan	0,074	--	0,039	0,009	0,055	0,012	0,037	--	4,5
n-Hexan	0,029	--	0,019	0,007	0,028	0,009	0,027	--	2,9
CO_2	320	63	334	301	219	209	193	178	1,1
N_2	800	358	473	995	465	830	543	990	0,5

Tabelle 3 : Restgasinhalte des Kerns 1V und des Bohrkleins aus der Bohrung Kern 1V, gemessen nach der Methode GEDENK und nach ausschließlich thermischer Desorption. Probenahme am 13.3.67 . Mengenangaben in 10^{-3} m^3/t Kohle .

nahme verringerten sich die noch im Bohrklein gebundenen Anteile auf 10 - 20 % Methan, je 50 % Äthan und Propan, 65 % Butan, 70 % Pentan, 100 % Hexan, etwa 60 % CO_2 und 10 - 20 % N_2, alle Werte gemessen nach der Methode GEDENK. Man sieht aus diesen Zahlen, wie schwierig es ist, von Spülproben-Analysen auf Flözgasgehalte zu schließen, vor allem, weil das unterschiedliche Desorptionsverhalten der Gaskomponenten zu einer starken Verzerrung des ursprünglichen Gasspektrums führ

Bei einem Verglich der mechanisch-thermisch nach GEDENK und der ausschließlich thermisch desorbierten Restgase (Quotient $\frac{Qa}{Qc}$ in Abb. 12) steigen die Quotienten mit der C-Zahl der Paraffine exponentiell an: die Zerkleinerung fördert vor all die Desorption der höheren Kohlewasserstoffe. Dabei fällt au daß die Quotienten der Isomeren über denen der Normal-Komponenten liegen; das heißt, die Desorption der i-KW wird durch

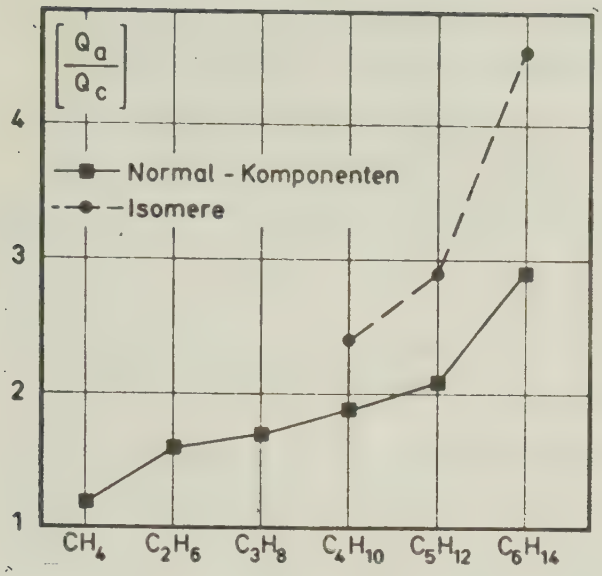

Abb. 12: Einfluß der Zerkleinerung auf die Restgasausbeute bezogen auf den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme. Bohrkleinfraktion zwischen 1 und 5 mm, nach der Methode GEDENK desorbiert (Gasmenge Q_a) und ohne Zerkleinerung (Q_c) 4 Stunden lang ausgeheizt. Mittelwerte aus 3 Vergleichsuntersuchungen.

das Aufmahlen stärker gefördert als die der n-KW. Entsprechende Beobachtungen wurden in der 3. und 4. Versuchsreihe gemacht.

Die CO_2-Ausbeute ist -- wie die des CH_4 -- bei beiden Verfahren annähernd gleich groß. Man darf deshalb annehmen, daß CH_4 und CO_2 jedesmal vollständig ausgetrieben werden. Dagegen wurde nach 4 Stunden thermischer Desorption im Restgas 4 - 7mal soviel N_2 gefunden wie nach der GEDENK'schen Aufbereitung. Eine solche Abhängigkeit der N_2-Ausbeute von der Heizdauer zeigt auch die 4. Versuchsreihe.

3. Versuchsreihe: Sieben verschiedene Kohleproben wurden je einmal nach der Methode GEDENK (Gasmenge Q_a) und mit einer Kugelmühle (Mahlgefäß aus Hartkeramik, 40 min lang in siedendem Wasser ausgeheizt, Gasmenge Q_d) aufbereitet. Wie bereits erwähnt, war die Mahlleistung der Kugelmühle nicht sehr gut. Aus diesem Grunde, und weil die Proben nicht gleichzeitig bearbeitet werden konnten (genaue Angaben in Abb. 13), -- außerdem wegen der bei den beiden Verfahren unterschiedlichen Ausheiztemperaturen (Tab. 1) --, kann von einer strengen Vergleichbarkeit der Analysen keine Rede sein. Die Mittelwerte in Abb. 13 sind nach unten verzerrt. Trotzdem ergab sich bei

allen sieben Versuchen die gleiche Tendenz: bis zum Propan wird die Ausbeute mit der Kugelmühle zunehmend besser, dann sinkt mit wachsender C-Zahl der Paraffine das Gasmengenverhältnis wieder ab, bis für n-Hexan -- bedingt durch die vollständigere Zerkleinerung und die höhere Ausheiztemperatur -- die Ausbeute nach der Methode GEDENK besser ist (Diskussion bei der 4. Versuchsreihe).

Wie in der 2. Versuchsreihe liegen die Quotienten der Iso- über denen der zugehörigen Normal-Komponenten : die in der feinen Fraktion bessere Mahlleistung der Kugelmühle (Tab. 1) bewirkt eine relativ stärkere Entbindung der Isomer-Kohlenwasserstoffe.

Im Desorptionsverhalten der Inertgase (CO_2 und N_2) war wegen der ungleichmäßigen Versuchsbedingungen keine eindeutige Gesetzmäßigkeit zu erkennen.

4. Versuchsreihe: Kohleproben von der Strebfront 4D, Flöz 4, an der Entnahmestelle 70 m unter dem Flöz 1, wurden mit einer

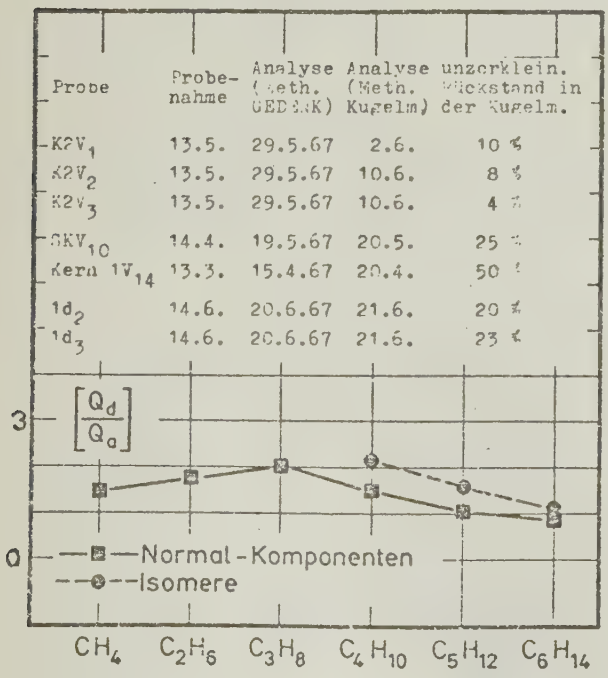

Abb.13 : Vergleich der Aufbereitungsmethoden Kugelmühle (Gasmenge Q_d) und GEDENK (Q_a). Mittelwerte aus 7 Vergleichsuntersuchungen.

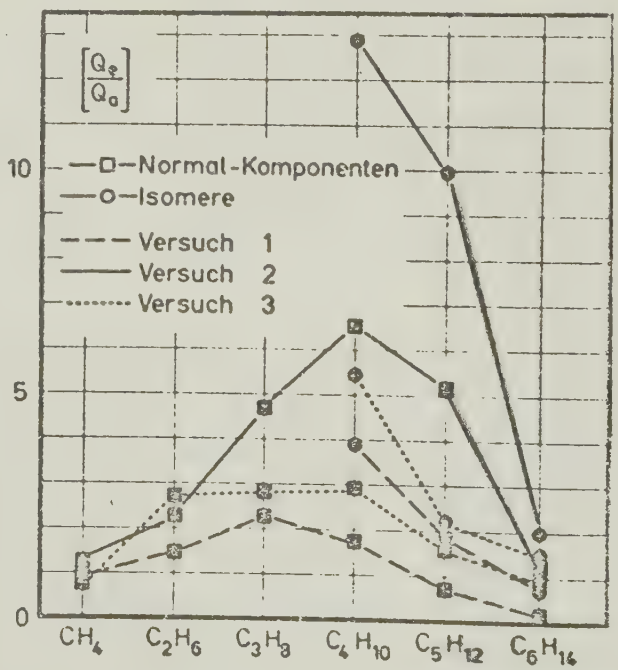

Abb.14 : Vergleich der Aufbereitungsmethoden Scheibenschwingmühle (Gasmenge Q_e) und GEDENK (Q_a). Mittelwerte aus 2 Vergleichsuntersuchungen (Versuche 2 und 3 in Tabelle 4).

gasdichten Scheibenschwingmühle (Gasmenge Q_e) und nach der Methode GEDENK (Gasmenge Q_a) aufbereitet (vgl. Tabelle 4).

Im 1. Versuch wurde das Mahlgefäß der Scheibenschwingmühle nach einer Mahldauer von 15 min ebenso wie der Gedenk'sche Mörser 20 Minuten auf einer elektrischen Platte ausgeheizt, das desorbierte Gas bei 200-300 Torr in einem Quecksilbervolumeter gesammelt und das noch im Mahlgefäß befindliche Gas mit Argon in das Volumeter überspült.

Im 2. Versuch wurde nach 15 min Mahlen eine Stunde lang ausgeheizt, dann nochmals 45 min gemahlen und während der ganzen Zeit das Restgas wie beim 1. Versuch in zwei Büretten abgezogen (2_1 bis zur 100. Minute, 2_2 von der 100. bis zur 120. Minute).

Solange die Mühle in Betrieb war, wurde Gas freigesetzt: gegen Ende des Versuchs allerdings - wie Analyse 2_2 zeigt - fast ausschließlich Inertgase (92,5 % N_2; 2,3 % CO_2). Diese Analyse lieferte nur 0,15 % der Methan-, 0,5 % der Äthan-, 3,3 % der Propanmenge, aber fast 13 % der Butan-, mehr als 20 % der Pentan- und sogar 200 % der Hexan- und 300 % der Heptanmenge, die in den ersten 100 Minuten des Versuchs desorbiert worden waren. Gleichzeitig hatte 2_2 den höchsten H_2-Gehalt (0,27 %) von allen Analysen (Tabelle 4).

Sicherlich ist das Auftreten von H_2 ein Hinweis auf chemische Reaktionen im Innern des Mahlgefäßes. Mit einer Abspaltung von Kohlenwasserstoffen ist dennoch nicht zu rechnen, weil dann auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten müßten (Kapitel 1.43), was in den vorliegenden Versuchen mit Sicherheit auszuschließen ist.

Aus den oben angeführten Zahlen ergibt sich, daß im 2. Versuch mit der Scheibenschwingmühle nach 100 Minuten die adsorptiv gebundenen Methan-, Äthan- und Propan-Mengen praktisch vollkommen, Butan und Pentan weitgehend, Hexan und Heptan aber nur zu einem geringen Teil entbunden sind.

Datum	19.3.68		20.3.68			21.3.68	
Aufbereitungsmethode	GEDENK	Scheibenschwingmühle	GEDENK	Scheibenschw.mühle bis zur 100.Min.	Scheibenschw.mühle 100.-120. Minute	GEDENK	Scheibenschwingmühle
Versuch	1	1	2	2_1	2_2	3	3
Mahldauer	15 min	15 min	15 min	40 min	20 min	15 min	15 min
Heizdauer	20 min	20 min	20 min	60 min	--	20 min	45 min
Gesamte Gasmenge (10^{-3} m³/t)	2325	3170	1660	4940	680	2965	3190
Methan	1464	1286	1040	1315	2,05	1965	1630
Äthan	141	207	115	256	1,22	97	269
Propan	65	151	46,6	210	7,05	75	211
i-Butan	7,2	28	4,5	51,6	6,51	8,9	49,1
n-Butan	15,6	26,7	11,4	65,9	8,34	20,2	57,7
i-Pentan	1,51	2,59	1,36	11,3	2,31	2,96	6,70
n-Penten	2,56	1,71	2,69	11,3	2,51	4,15	6,39
i-Hexan	0,324	0,255	0,560	0,516	0,76	0,737	1,032
n-Hexan	0,228	0,035	0,337	0,133	0,298	0,356	0,312
i-Heptan	--	--	--	0,049	0,120	--	0,102
n-Heptan	--	0,054	--	0,005	0,017	--	--
i-Oktan	--	--	--	0,015	0,044	--	0,035
Naphtene	1,35	0,644	1,82	0,755	1,85	3,07	2,60
Benzol	--	--	0,153	0,025	0,036	0,095	0,07
H_2	--	2,35	--	6,9	1,83	--	6,1
CO_2	219,0	226,0	172,0	277,0	15,7	177,0	275,0
N_2	408,0	1240,0	287,0	2710,0	628,0	610,0	712,0
O_2 (Vol%)*	1,2	2,08	5,8	11,2	13,4	3,25	3,27

Anmerkung :

Von Pentan und Hexan treten sämtliche Isomeren auf .

i-Heptan = 2,2 DMP; 3,3 DMP; 2 MHexan; 2,3 DMP; 3 MHexan; 3 ÄthylP .

i-Oktan = 2,2,4 TMP .

Naphtene = CP; MCP; CHexan; 1tr3 DMCP; 1tr2 DMCP; MCHexan .

*) Auf Grund der angegebenen O_2-Werte sind die N_2-Mengen durch Subtraktion des dem O_2-Gehalt äquivalenten ^{2}Luftstickstoffs reduziert. Die durch Oxydation an die Kohle gebundene O_2-Menge blieb unberücksichtigt .

Tabelle 4: Restgasinhalte von Kohleproben aus Flöz 4 Streb 4D, Alsbachfeld, zum Zeitpunkt der Probenahme, gemessen nach der Methode GEDENK und mit der Scheibenschwingmühle in 10^{-3}m³/t Kohle. Probenahme am 18.3.1968 von der frisch geschrämten Strebfront 4D

Das kommt im Kurvenverlauf von Abb. 14 zum Ausdruck: ansteigende Quotienten bis zum Pentan, bei den weniger gut ausgegasten Proben 1 und 3 nur bis zum Propan bzw. Butan; danach sinken die Quotienten wieder ab, weil sich mit wachsender C-Zahl der Paraffine die Vorzüge der Methode Scheibenschwingmühle gegenüber der Methode GEDENK abschwächen (vgl. auch Abb. 13). Wollte man eine vollständige Desorption der "M" ab Pentan erreichen, müßten die Versuchsbedingungen weiter verschärft werden (Abb.3).

Die Versuchsbedingungen des 3. Versuchs (Tabelle 4; Abb. 14) lagen zwischen denen des 1. und des 2. Versuchs: 8 min mahlen, 45 min ausheizen, nochmals 25 min mahlen. Dementsprechend liegt die Quotientenkurve in Abb. 14 genau zwischen 1 und 2.

Ebenso wie in der 2. und 3. Reihen auch in der 4. Versuchsreihe die Quotienten der Isomeren über denen der zugehörigen Normal-Komponenten, und zwar sind die jeweiligen Abstände nach der feineren Aufmahlung mit der Scheibenschwingmühle größer als bei der Kugelmühle.

2.14 Diskussion von 2.12 und 2.13

In der 1. Versuchsreihe zeigte sich, daß bei gleichem Zerkleinerungsgrad im Gedenk'schen Mörser durch das Ausheizen relativ mehr n-KW als i-KW freigesetzt werden (Abb. 10). Die anderen Versuchsreihen (Abb. 12, 13, 14) beweisen, daß bei gleichen Heiztemperaturen mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad die relative Mehrausbeute der i-KW gegenüber jener der n-KW steigt. Das zeigen die in Tabelle 5 zusammengestellten i-KW/n-KW-Quotienten deutlich.

Bei gleichem Zerkleinerungsgrad wird also durch die Zufuhr von Wärmeenergie die Desorption der n-KW, bei gleicher Heiztemperatur hingegen mit wachsendem Zerkleinerungsgrad die Entbindung der i-KW gefördert.

Das ist ein Ausdruck des unterschiedlichen Diffusionsverhaltens der Isomeren. Die Iso-Kohlenwasserstoffe mit ihren grösseren gaskinetischen Moleküldurchmessern (und deshalb größeren Aktivierungsenergien) sind gegenüber den zugehörigen leichter beweglichen Normalkomponenten bei der aktivierten Diffusion benachteiligt (Kapitel 1.43). Im Porensystem der Kohle bestehen Engstellen (HANBABA 1967, Abb. 17), die für die n-KW, insbesondere bei thermischer Anregung, leichter zu überwinden sind als für die i-KW; diese werden sich deshelb in den größeren Porenräumen zwischen den Engstellen anreichern und erst durch das Aufbrechen des Porensystems bei der Zerkleinerung (in der Scheibenschwingmühle werden Korngrößen bis $1\,\mu = 10^4$ AE erreicht, Abb. 11) freigesetzt. Folgerichtig sind -- weil der Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes nicht reproduzierbar ist (Kap. 1.62) -- bei der Methode GEDENK die Streuungen der i-KW-Mengen größer als die der n-KW; das wird am Beispiel der Kern 1V-Proben (Tafel 3 im Tabellenanhang) gezeigt.

Für die Praxis der Gasdesorption bedeutet dieses unterschiedliche Verhalten der Isomeren eine empfindliche Schwankung der i-KW/n-KW-Quotienten mit dem Zerkleinerungsgrad (Tabelle 5) und der Heiztemperatur.

	$i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$	$i\text{-}C_5/n\text{-}C_5$	$i\text{-}C_6/n\text{-}C_6$
Methode GEDENK	0,43	0,60	2,0
Kugelmühle	0.60	1,15	-
Scheiben-schw.mühle	0.89	1,24	3,2

Tabelle 5: Abhängigkeit der i-KW/n-KW-Quotienten vom Zerkleinerungsgrad des Mahlgutes. Ausheiztemperaturen 100-120°C, Heizdauer siehe Tabelle 1 und 4. Mittelwerte aus je 3 Analysen von identischem Kohlematerial.

Das gegensätzliche Desorptionsverhalten der Inertgase wird aus Tabelle 4 deutlich. Während sich die CO_2-Ausbeute durch bessere Aufmahlung und längeres Ausheizen der Kohle nicht wesentlich steigern läßt (in Tabelle 4 um höchstens 50 %), nimmt die N_2-Menge mit Zerkleinerung und Ausheizen zu. Das überrascht, denn nach GUNTHER (1964) ist das Adsorptionsvermögen von N_2 geringer, der effektive Diffusionskoeffizient höher als von CO_2 und CH_4. Man sollte also erwarten, daß N_2 leichter als diese beiden Komponenten desorbiert wird. Das Gegenteil ist der Fall: CH_4 wird vollständig, CO_2 weitgehend mit der GEDENK'schen Methode freigesetzt, während die N_2-Ausbeute mit schärferen Versuchsbedingungen zunimmt. Dafür läßt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit keine Erklärung finden. Möglicherweise besitzt die N_2-Ausgasungskurve mehrere Peaks. Verfälschungen durch Luftstickstoff sind unwahrscheinlich, weil jeweils vor Versuchsbeginn geprüft wurde, ob das Leitungssystem und die Mahlgefäße dicht waren.

2.2 Stoffliche Untersuchungen

Die A s c h e g e h a l t e der untersuchten Kohlen schwanken zwischen 3 und 7 %. In diesem Streubereich ergab sich kein Zusammenhang zwischen den Aschegehalten und den enthaltenen Mengen an Methan und KKW bzw. dem Methan/Äthan-Verhältnis.

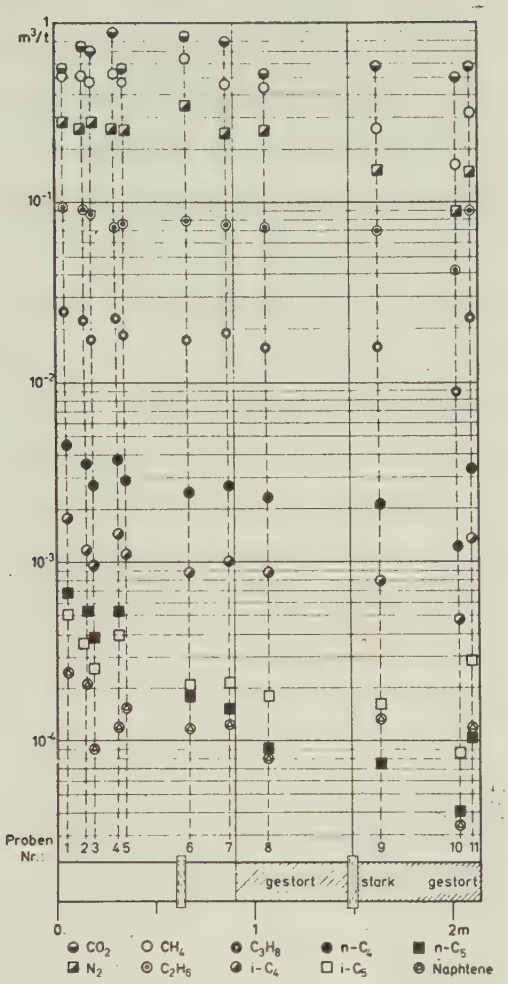

Abb. 15: Abhängigkeit der Restgaszusammensetzung vom tektonischen Zustand der Kohle, gemessen an einem Flözprofil von der Strebfront 1V (Proben SKV, Probenahme am 10.5.67), links Hangendes, rechts Liegendes des Flözes.

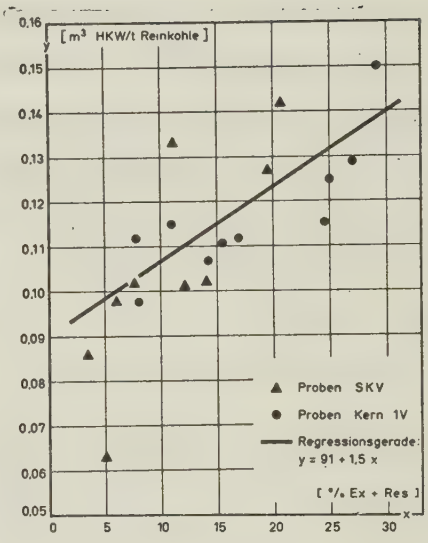

Abb. 16: Menge der HKW als Funktion der Mazeralzusammensetzung, gemessen an Kernproben (Kern 1V) und einem Flözprofil (SKV) in Streb 1V, Alsbachfeld.

In zwei F l ö z p r o f i l e n aus den Streben 1U und 1V änderten sich Gasmenge und Gaszusammensetzung nicht mit der vertikalen Lage im Flöz.

Allerdings nimmt - wie zu erwarten - die Vorausgasung mit dem G r a d d e r t e k t o n i s c h e n A u f l o c k e r u n g zu, wie Abb. 15 zeigt. An der untersuchten Stelle bestand das Flöz aus einer oberen, kompakten, fast ungestörten

Zone, einer mittleren, zerruschelten und einer unteren, sehr stark durchbewegten Partie. Die Restgasinhalte nehmen mit dem Auflockerungsgrad der Kohlen ab. Das betrifft die HKW ebenso wie die beweglicheren Komponenten CH_4, CO_2 und N_2. Bemerkenswert ist die Umkehr der $i\text{-}C_5/n\text{-}C_5$-Quotienten bei den gestörten Kohlen, was vermutlich auf eine selektive Desorption des $n\text{-}C_5$ infolge des durch die tektonische Beanspruchung aufgelockerten Porensystems (Fußnote in Kapitel 1.42) zurückzuführen ist.

Ein deutlicher Zusammenhang besteht zwischen der M a z e r a l z u s a m m e n s e t z u n g der Kohle und ihrem Gehalt an adsorbierten HKW. Aus dem Streb 1V wurde ein Kohlekern aus 18 bis 20 m Tiefe gezogen (Kern 1V). Von derselben Entnahmestelle wurde später nach dem Vorrücken der Abbaufront, eine Schlitzprobe entnommen (SKV). Von diesem Material wurden insgesamt 20 Proben auf Gasinhalt und Mazeralzusammensetzung (Tafel 3 im Tabellenanhang) untersucht.

Die Kohlenwasserstoff-Fraktion des Restgases aus diesen 20 Proben enthielt 16 - 23 % HKW. Die HKW bestanden zu

68 - 80	%	aus Äthan
25 - 17	%	aus Propan
6 - 3	%	aus Butan
1 - 0,5	%	aus Pentan
0,5- 0,05	%	aus Hexan

Wie KRÖGER (1964) nachgewiesen hat, werden die HKW bevorzugt aus dem Harz-Wachs-Komplex (Mazerale Exinit und Resinit, vgl. SUESS 1967, S. 16/17) abgespalten. Um zu untersuchen, ob auch die adsorptiv gebundenen HKW im Harz-Wachs-Komplex angereichert sind, wurden die absoluten Mengen HKW (y) in der Abbildung 16 gegen den prozentualen Anteil Exinit + Resinit (x) aufgetragen. Die Abhängigkeit ist eindeutig und läßt sich durch die Regressionsgerade

$$y = 89,7 + 1,7\ x$$

darstellen. Eine Kohle mit 30 % Exinit + Resinit enthält also im Schnitt etwa 50 % mehr adsorptiv gebundene HKW als eine Exinit + Resinit-freie Kohle.

In ähnlicher Weise wie die absolute Menge der HKW scheinen auch die i-KW/n-KW-Quotienten mit dem Exinit + Resinit-Gehalt anzusteigen. Zumindest für die Butane ist eine solche Tendenz unverkennbar (Abb. 17). Bei den Pentanen und Hexanen war diese Beziehung nicht zu erkennen, was aber vermutlich eine Folge des mit steigender C-Zahl immer unvollständigeren Desorptionseffektes der Methode GEDENK ist. Wahrscheinlich könnte eine verbesserte Aufbereitungsmethode - etwa mit der Scheibenschwing-

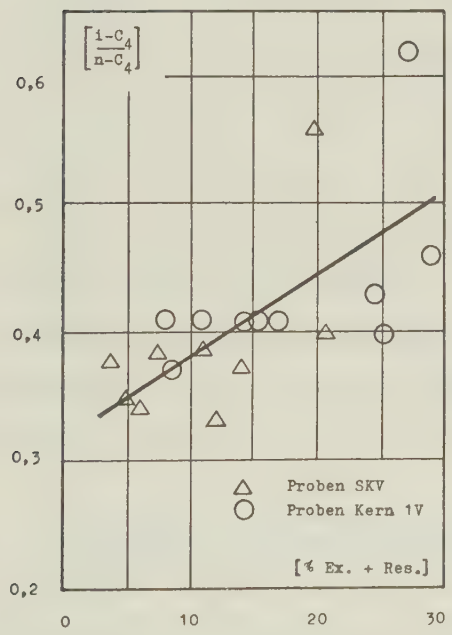

Abb. 17: $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$-Quotienten als Funktion des Exinit + Resinit-Gehalts von Kohlen aus dem Streb 1V (Proben Kern 1V und SKV).

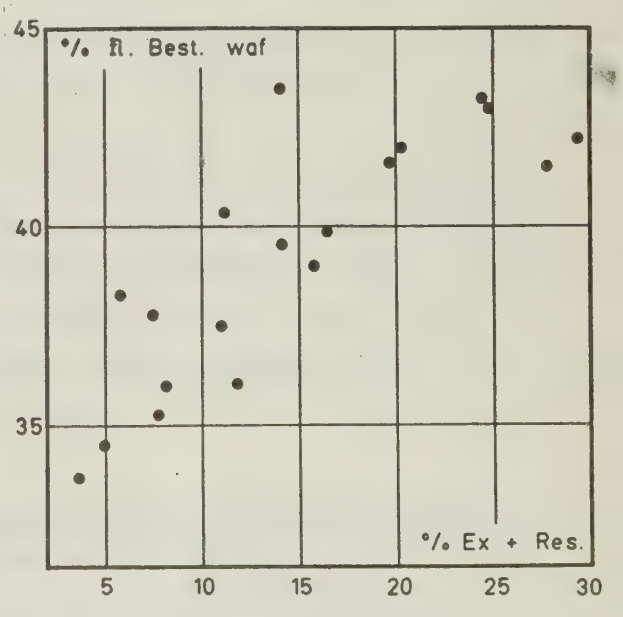

Abb. 18: Flüchtige Bestandteile in Abhängigkeit von der Mazeralzusammensetzung. Gemessen an Kernproben (Kern 1V) und einem Flözprofil (SKV) im Streb 1V.

mühle - bei den Pentanen, vielleicht auch bei den Hexanen, klare Abhängigkeiten im Sinne steigender i-KW/n-KW-Quotienten mit dem Exinit + Resinit-Gehalt nachweisen.

Ebenso deutlich wie von der Mazeralzusammensetzung war die Menge HKW abhängig vom Gehalt an F l ü c h t i g e n B e s t a n d t e i l e n, was aber nicht überrascht, weil der Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen bei gering inkohlten Steinkohlen nach KRÖGER 1964, S. 808, eine deutliche Abhängigkeit vom Exinit + Resinit-Gehalt besitzt (Abb. 19).

2.3 Apparative und stoffliche Fehlerquellen

Mit den drei Versuchen der 4. Versuchsreihe (Kapitel 2.13, Tabelle 4) wurde nachgewiesen, daß durch die Methode GEDENK nur ein Teil des adsorptiv gebundenen Gases freigesetzt wird. In der Tabelle 6 sind nun die nach der Methode GEDENK bestimmten und die mit der Scheibenschwingmühle bis zur Erschöpfung (Versuche 2 und 3) desorbierten Restgasmengen nebeneinandergestellt. Es wurden jeweils die Mittelwerte und daraus das Verhältnis Scheibenschwingmühle/GEDENK errechnet. Diese Quotienten werden im folgenden als Korrekturfaktoren für die nach der Methode GEDENK bestimmten Restgasmengen benutzt. Zwar gestatten sie wegen der teils erheblichen Streuungen der Einzelmessungen keine exakte Korrektur der GEDENK'schen Werte; sie ermöglichen aber immerhin eine größenordnungsmäßige Bestimmung der tatsächlich in der Kohle adsorbierten Restgaskomponenten bis einschließlich Butan, zumindest wenn die Korrektur auf die Mittelwerte jeweils mehrere Messungen an ver-

	Methode GEDENK			Mittelwerte aus der Methode GEDENK	Scheibenschwingmühle		Mittelwerte Scheibenschwingmühle	Quotient $\left[\frac{\text{Scheibenschwingmühle}}{\text{GEDENK}}\right]$
Versuch	1	2	3		2_1+2_2	3		
Methan	1464	1080	1965	1520	1320	1630	1475	0,9
Äthan	141	115	97	118	257	269	263	2,2
Propan	65	47	75	62	217	211	214	3,5
i-Butan	7,2	4,5	8,9	6,9	58	49	54	7,8
n-Butan	15,6	11,4	20,2	16,0	74	58	64	4,0
KW ges.	233	183	209	208	541	500	520	2,5
CO_2	219	172	177	189	283	275	234	1,5
N_2	408	287	610	401	3340	742	--	--

Tabelle 6: Quotienten zur Berechnung der tatsächlich adsorbierten Restgasmenge aus den nach der Methode GEDENK bestimmten Werten (in 10^{-3} m³/t Kohle, Zahlen aus Tabelle 4).

gleichbarem Kohlenmaterial - wie das im Rahmen dieser Arbeit geschehen ist - angewandt werden.

Die Methanausbeute ist mit der Scheibenschwingmühle etwas geringer als bei der Methode GEDENK, weil das Aufgabegut vor dem Einfüllen in die Scheibenschwingmühle auf Korngrößen unter 10 mm vorzerkleinert werden muß, wodurch ein Teil des Restgases freigesetzt wird. Das Aufgabegut für den GEDENK'schen Mörser hatte nie weniger als 20 mm Durchmesser. Die N_2-Mengen im Restgas schwankten bei den verschiedenen Versuchen so stark (Tabelle 4), daß ein vernünftiger Korrekturfaktor nicht angegeben werden konnte.

Neben diesen apparativen Fehlern beeinflussen als stoffliche Fehlerquellen vor allem der tektonische Zustand der Kohle und ihre Mazeralzusammensetzung die Restgasausbeute (Kapitel 2.2).

Die Untersuchungen an den SKU-Proben lassen die nur sehr pauschale Aussage zu, daß tektonisch stark gestörte Kohlen bei der Aufbereitung im Mittel nur halb so viel Restgas enthielten wie kompakte, ungestörte Proben von der gleichen Entnahmestelle (Abb. 15). Es ist deshalb unbedingt darauf zu achten, daß nur ungestörtes Probenmaterial entnommen wird.

Die Mazeralzusammensetzung dagegen beeinflußt nur die Menge der adsorptiv gebundenen HKW. Exinit + Resinit-reiche Kohlen lieferten 50 % mehr HKW als Exinit + Resinit-freie (Abb. 16); mit dem Exinit + Resinit-Gehalt steigen auch die $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$-Quotienten von etwa 0,35 (Ex. + Res.-freie Kohlen) auf 0,40 bis 0,50 (bei 30 % Ex. + Res.; Abb. 17).

2.4 Über das Ausgasungsverhalten der Proben nach der Probenahme

In einigen Fällen war es nicht möglich, den Gasinhalt der Kohleproben zum Zeitpunkt der Probenahme (= Einschließen in den Autoklaven) direkt zu messen, entweder weil sich die Autoklaven als undicht erwiesen oder weil bei mehrfach wiederholten Analysen an identischem Kohlematerial - infolge un-

gleichmäßiger Desorption (Kapitel 2.12; 2.13) oder unterschiedlicher Rissigkeit (Risse und Schlechten, vgl. Kapitel 1.42) der jeweils untersuchten Probestückchen - spätere Messungen höhere Restgasausbeute erbrachten als die jeweils ersten Analysen unmittelbar nach dem Öffnen der Autoklaven. Deshalb sollte der Ausgasungsverlauf nach der Probenahme gemessen werden, um mit Hilfe einer Ausgasungskurve auch von späteren Analysen den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme extrapolieren zu können.

Die Ausgasungskurven in Abb. 19 sind nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt: Von 14 Proben aus den Streben 1d und 1V wurden die Restgasmengen gemessen, die in den bei Raumtemperatur gelagerten Autoklaven zwischen Probenahme und Aufbereitung im Labor desorbiert waren. Diese wurden zu der gesamten Restgasmenge ins Verhältnis gesetzt (quadratische Signaturen).

Von weiteren 25 Probestücken gleicher Größe aus dem Kern 1V, die im Labor bei Raumtemperatur an der Luft gelegen hatten, wurden in zeitlichen Abständen bis zu einem Jahr nach der Probenahme in insgesamt 29 Analysen die in der Kohle verbliebenen Restgasmengen bestimmt. Der Differenzbetrag zwischen der Gasmenge zum Zeitpunkt der Probenahme und der jeweils gemessenen Restgasmenge ergab den bis dahin desorbierten Gasanteil (kreisförmige Signaturen in Abb. 19); die Restgasmenge zum Zeitpunkt der Probenahme wurde aus zwei Proben bestimmt, die unmittelbar nach der Probenahme des Kerns in Autoklaven eingeschlossen worden waren.

Abb. 20 zeigt an gleichem Material wie in Abb. 19 die Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Restgasen mit der Lagerungsdauer der Kohleproben. Dargestellt ist der mittlere Verlauf aus insgesamt 29 Analysen des Kerns 1V.

In der ersten Ausgasungsphase verändert sich die Zusammensetzung nur geringfügig: die CO_2-Linie fällt ab, weil CO_2 rascher desorbiert wird als CH_4 und N_2; die HKW-Linie steigt leicht an, weil die höheren Kohlenwasserstoffe am langsamsten frei-

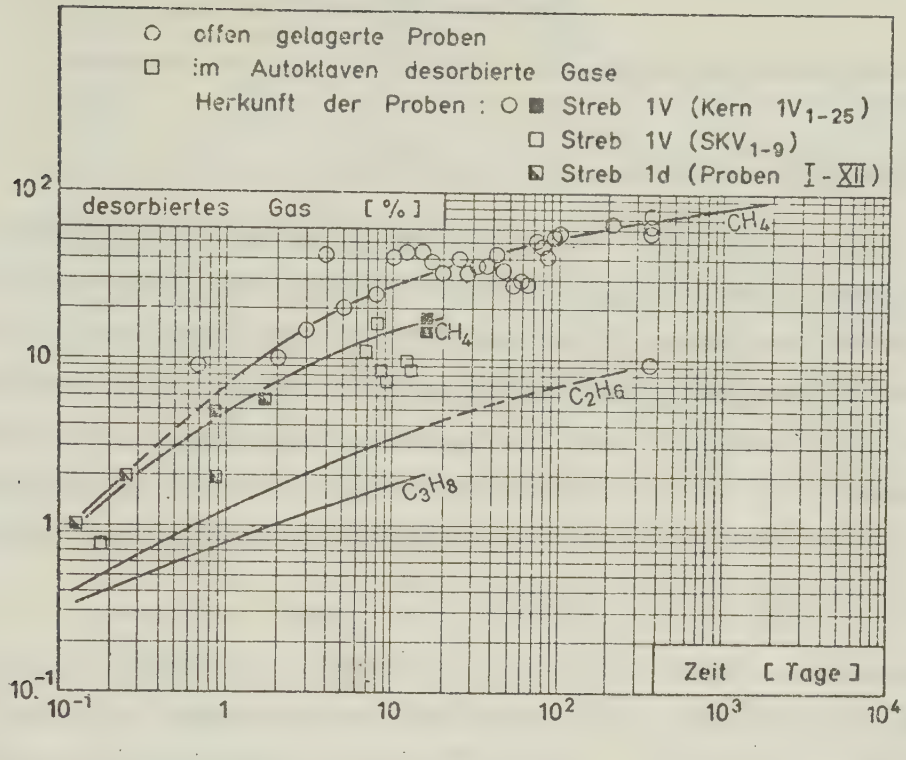

Abb. 19: Ausgasungsverlauf nach der Probenahme von Kohleproben aus den Streben 1d und 1V, bezogen auf den Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme. Die Äthan- und Propan-Kurven wurden aus den im Autoklaven desorbierten Gasen bestimmt; auf die Eintragung der Einzelwerte wurde im Interesse einer übersichtlichen Darstellung verzichtet. Restgasbestimmung nach der Methode GEDENK.

gesetzt werden. In der zweiten Phase der Ausgasung - nach etwa 2 Wochen, vgl. Abb. 20 - steigen die N_2-Anteile steil an; zugleich fallen die Anteile von CH_4 und CO_2 ab, eine Folge des Ausgasungsverhaltens von N_2: während CH_4 und CO_2 kontinuierlich desorbiert werden, hat sich ein Gleichgewicht zwischen Kohle- und Luftstickstoff eingestellt (Kapitel 3.43), was die weitere N_2-Desorption verhindert.

Sämtliche Werte sind gemessen nach der Methode GEDENK. Die Reduktion auf die Gesamtmenge der adsorptiv gebundenen Gase mit den Quotienten aus Kapitel 2.14 ergibt folgende Veränderungen:

	Vol% CH_4	Vol% HKW	Vol% CO_2	Vol% N_2
Messung vom 13.3.67	29	16	19	36
Messung vom 23.3.68	20	24	8	48

Die Proben aus Kern 1V - Kernhälften mit einer Länge von 5 cm und einer maximalen Stärke von etwa 2 cm - waren zwar kleiner als die meisten anderen Proben, dürften sich aber in ihrem Ausgasungsverhalten nicht wesentlich von diesen unterscheiden, da eine Korngrößenabhängigkeit der Ausgasung höchstens bis in die Größenordnung der mittleren Abstände der Risse (Schlechten) zu erwarten ist (Kapitel 1.42), die in jedem Fall unter 2 cm liegt.

Da sämtliche Proben nach der Methode GEDENK aufbereitet wurden, nach der lediglich Methan vollständig desorbiert wird (Kapitel 2.3), sind allein die CH_4-Ausgasungskurven korrekt. Wie Abb. 19 zeigt, verläuft die Desorption des Methans im Autoklaven langsamer als bei offener Lagerung an der Luft, weil der CH_4-Partialdruck des im Autoklaven entstehenden Gasgemischs die CH_4-Ausgasung behindert. Der prozentuale Anteil der im Autoklaven desorbierten Äthan- und Propan-Mengen ist in Wirklichkeit geringer als in der Abbildung, weil mit der Methode GEDENK nur ein Teil dieser Komponenten desorbiert wird (Kapitel 2.3).

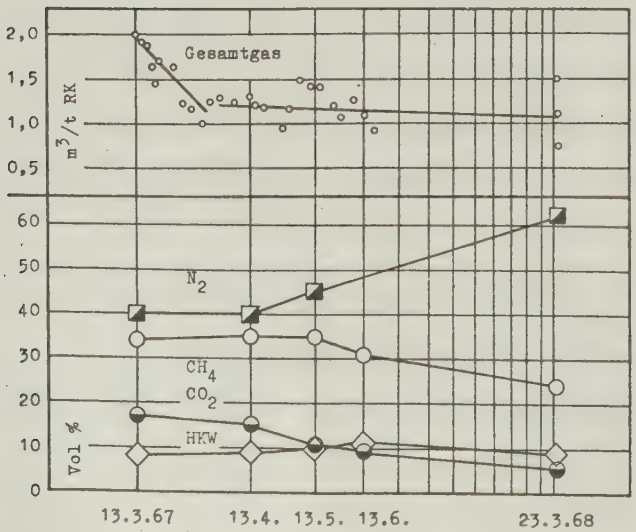

Abb. 20: Veränderung der mittleren prozentualen Zusammenstzung von Restgasen mit der Lagerungszeit, gemessen nach der Methode GEDENK an 29 Proben des Kerns 1V. Im oberen Teil der Abb. die Einzelwerte der absoluten Restgasmengen in m^3/t Kohle.

2.5 Ergebnisse der Voruntersuchungen

Mit einer Abspaltung oder Neubildung von Kohlenwasserstoffen ist bei den angeführten Verfahren der mechanischen (Mörser, Kugelmühle, Scheibenschwingmühle) und thermischen (100 - 130 °C) Desorption nicht zu rechnen. Es werden also lediglich die adsorptiv gebundenen Gase und flüchtigen Kohlenwasserstoffe freigesetzt.

Im Restgas wurden sämtliche Homologe der Paraffinreihe bis zum Iso-Oktan 2,2,4-Trimethyl-Pentan sowie zahlreiche Naphtene und Benzol, daneben die Inertgase CO_2, N_2 und in Spuren He nachgewiesen (Tabelle 4).

Mit der Scheibenschwingmühle ist eine vollständige Desorption des CO_2 und der Kohlenwasserstoffe bis einschließlich Butan zu erreichen.

In den Versuchsreihen 1 - 4 hat sich gezeigt, daß mit der Methode GEDENK nur ein Teil der adsorptiv gebundenen Restgase erfaßt wird. Zur Abschätzung der Gsamtmenge adsorptiv gebundener Gase dienen die in Tabelle 6 angegebenen Quotienten. Die HKW-Bestimmungen nach dieser Methode sind - ebenso wie die N_2-Werte - lediglich als Vergleichszahlen von Wert. Die Vergleichbarkeit der Analysen ist jedoch so gut, daß z.B. eine eindeutige Abhängigkeit der HKW-Gehalte von der Mazeralzusammensetzung nachzuweisen war (siehe unten).

Im Gegensatz zu CH_4, CO_2 und den HKW-Komponenten bis einschließlich Butan konnte N_2 mit den in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht bis zur Erschöpfung abgezogen werden. Solange die Scheibenschwingmühle in Betrieb war, fiel N_2 in erheblichen Mengen an, auch noch nach mehr als zwei Stunden Laufzeit (Tabelle 4).

Durch das Ausheizen läßt sich die n-KW-Ausbeute relativ stärker erhöhen als die i-KW-Ausbeute. Umgekehrt wächst mit dem Zerkleinerungsgrad bei gleichbleibender Heiztemperatur die i-KW-Ausbeute relativ stärker als die der n-KW. Das wird mit den unterschiedlichen Diffusionskonstanten erklärt. Die i-KW sind bei der aktivierten Diffusion benachteiligt und reichern sich deshalb in größeren Porenräumen zwischen "Engstellen" (HANPABA 1967) im Porensystem der Kohle an. Mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad wird das Porensystem aufgebrochen, die i-KW/n-KW-Quotienten steigen (Tabelle 5). Deshalb wirkt sich die nicht reproduzierbare Aufmahlung bei der Methode GEDENK auch auf das i-KW/n-KW-Verhältnis aus.

Tektonisch beanspruchte Kohlen enthalten weniger Restgas als ungestörtes Material. Das betrifft sämtliche Gaskomponenten. Normal-Pentan wurde schneller desorbiert als i-Pentan (Abb. 15).

Mit dem Gehalt der Mazeral Exinit und Resinit (Harz-Wachs-Komplex nach KRÖGER 1964) steigen die Gehalte adsorptiv gebundener KW (Abb. 16) ebenso die i-C_4/n-C-Quotienten (Abb. 17). Das wird später, im Kapitel 3.5, ausführlich besprochen.

Ungleichmäßige Zerkleinerung, schwankende Heiztemperaturen, wechselnde Mazeralzusammensetzung und Unterschiede im tektonischen Zustand des Probenmaterials können also beträchtliche Schwankungen der quantitativen und qualitativen Restgasausbeute verursachen.

Wie groß die Streuungen bei der Methode GEDENK sind, zeigt Tabelle 7 am Beispiel einiger Reihenuntersuchungen an kompakten, tektonisch nicht beanspruchten Kohleproben aus den Streben 1U/1V. Darin sind die Inertgase und Methan nicht berücksichtigt, weil diese rasch desorbiert werden und deshalb statt der Streuung um einen Mittelwert Abweichungen von der Ausgasungskurve zu berechnen wären. Diese Abweichungen sind nur gering, sie gehen z.B. in der Abb. 26, Kapitel 3.31 nicht über 1 % hinaus.

Probe	XVII	XV	Kern 1V	SKU	SKV
Analysen	7	7	25	10	9
Äthan	8,3	6,0	7,9	12,8	12,8
Propan	18,5	12,6	14,5	15,2	20,1
Butan	22,3	16,5	16,2	17,1	21,0
Pentan	28,5	19,3	17,5	16,1	26,0
Hexan	43,3	33,0	55,4	18,6	31,2

Tabelle 7: Durchschnittliche prozentuale Abweichung der Einzelanalysen von den Mittelwerten.

In Reihenuntersuchungen konnte eine Ausgasungskurve ermittelt werden, die es gestattet, auch aus späteren Analysen den Gasinhalt der Kohle zum Zeitpunkt der Probenahme abzuschätzen.

3 FLÖZGAS- UND RESTGASMESSUNGEN

Im Südfeld der Grube Luisenthal wurden in den Streben 1d und 1h Menge und Zusammensetzung von Flöz- und Restgasen gemessen; im Alsbachfeld wurden Restgasmessungen an Kohleproben aus den Streben 1U, 1V und 4D durchgeführt. Die genaue Lage der Meßpunkte und Proben-Entnahmestellen ist aus Abb. 21 ersichtlich.

Mit den Messungen sollte vor allem eine qualitative Vorstellung über den als Vorausgasung bezeichneten Ausgasungsverlauf vor der Probenahme (Flözgasmessungen im Unverritzten und im Bereich der Vorzerklüftungszone) und über die Ausgasung nach der Probenahme (Restgasbestimmungen an Kohlekernen und Proben von der Strebfront) sowie über die regionale Verteilung der Restgasinhalte gewonnen werden.

3.1 Flözgasmessungen im Südfeld

Über die Ausgasung aus dem Unverritzten - die Vorausgasung - sollten Bohrlöcher Auskunft geben, die im Südfeld von den Fußstrecken der Streben 1d und 1h 20 m tief schichtparallel ins Flöz 1 getrieben und bis 17 m verrohrt waren. Sie standen etwa 100 m (Bl. 147) und 180 m (Bl. 477) vor der Abbaufront parallel zu dieser an einer Stelle, wo weder im Hangenden noch im Liegenden Bergbau umgegangen war. Um das Einziehen von Wettern zu verhindern, waren die Bohrlöcher in 6 - 8 m Tiefe mit Densobinden abgedichtet und wurden stets unter leichtem Überdruck gehalten. Das Gas lief durch eine Zähluhr in die Gassammelleitung. Man konnte also mit ursprünglichem, durch Vorausgasung oder eindringende Wetter unbeeinflußtem Gas rechnen. Dieses Gas wird im Folgenden als Flözgas bezeichnet.

Mit diesen Messungen sollte untersucht werden, welche Gaskomponenten von der Vorausgasung betroffen sind. Darüber hinaus stellte sich die Frage, welche quantitativen und qualitativen Änderungen der Gasführung mit der Zeit, bei Annäherung

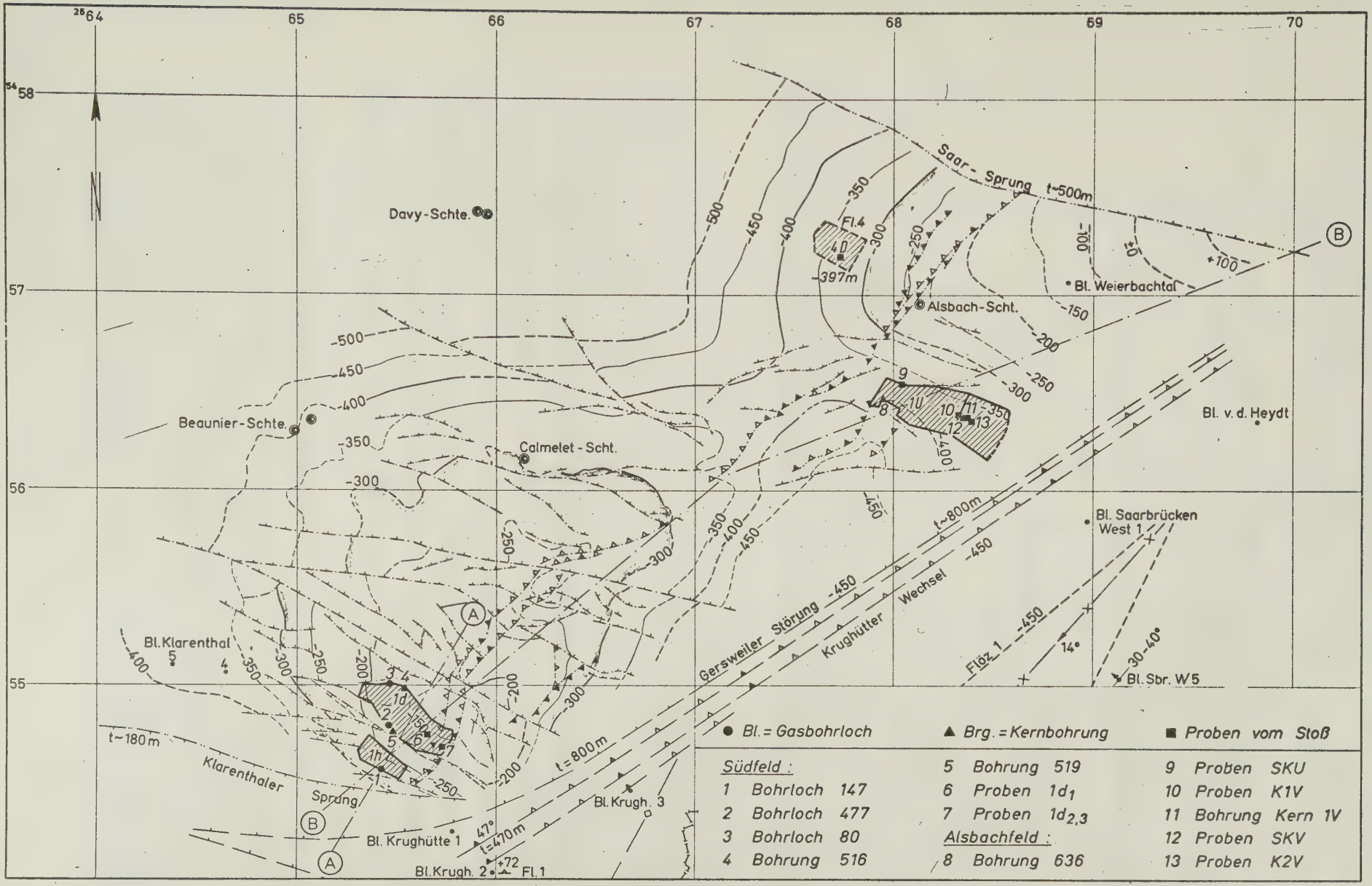

Abb. 21: Lage der Meßpunkte und Proben-Entnahmestellen im Südfeld (Streben 1d und 1h) und im Alsbachfeld (Streben 1U/1V) der Grube Luisenthal. Mit den Schnittspuren AA (Abb. 23) und BB (Abb. 31).

Südfeld	Ausgas. Brl. Sammelltng. aus dem Hangenden	Brl. 147 aus dem unverritzten Flöz	Brl. 477 aus dem unverritzten Flöz	Brl. 80 aus dem Hangndn.
Streb	1h	1h	1d	1d
Analysen	1	40	33	10
l/min		2-5	50-80	
CO_2	5,0	4,0	5,0	9,0
H_2	9,6	7,7	1,5	1,5
CH_4	85,3	87,5	93,0	89,0
C_2H_6	0.12	0,8	0,4	0,4
C_3H_8	0,008	0,015	0,01	0,1
i-C_4	-	-	-	0,026
n-C_4	-	-	-	0,014
i-C_5	-	-	-	0,0025

Abb. 8: Durchschnittliche Zusammensetzung (Vol%) einiger Gase aus Bohrlöchern im Flöz 1 und im Hangenden von Streb 1d und 1h.

und unter direkter Einwirkung der Abbaufront zu beobachten sind. In der Tabelle 8 sind zum Vergleich neben den Flözgasmessungen auch Gasanalysen aus dem Hangenden (Sammelleitung aller Ausgasungsbohrlöcher aus Streb 1h und Bohrloch 80 aus dem Abbaueinwirkungsbereich im Streb 1d) angeführt.

3.11 Bohrloch 147 im Flöz 1

Das Bohrloch 147, Streb 1h, lieferte am ersten Tag etwa 5,5 l Gas/min. Nach zwei Wochen war die Gasmenge auf einen Wert von etwa 2,5 l/min gesunken und pendelte vier Monate lang, bis die Abbaufront auf ungefähr 8 m herangerückt war, um diesen Mittelwert. Während der ganzen Zeit blieb die Gaszusammensetzung unverändert. Erst zwischen der drittletzten

Messung (10 m vor der Abbaufront) und der letzten +) (Abstand 1,50 m) änderten sich Zusammensetzung und Menge des ausströmenden Gases (Tabelle 9 und Abb. 22).

	10 m vor dem Stoß		1,50 m vor dem Stoß	
	Vol %	l/min	Vol %	l/min
CO_2	4,70	0,12	11,20	0,14
N_2	5,30	0,14	29,40	0,36
CH_4	89,20	2,31	58,60	0,72
C_2H_6	0,76	0,02	0,77	0,01
C_3H_8	0,04	0,0011	0,03	0,0004

Tabelle 9: Qualitative und quantitative Zusammensetzung von Flözgasen aus Bohrloch 147, Streb 1h, vor und nach dem Einwirken der Vorzerklüftung. Abbaufortschritt 30 m im Monat, im Mittel also 1,20 m pro Schicht.

Die Zunahme der N_2-Menge in der letzten Analyse wird sicherlich durch eingewanderten Luftstickstoff bewirkt, denn die Gaskomponenten wandern in Richtung ihrer Partialdruckgefälle: N_2 aus den Wettern in den Stoß, CH_4 und CO_2 in umgekehrter Richtung. Die Zunahme der absoluten Menge CO_2 in der letzten Analyse läßt sich vielleicht durch Reaktion der Kohle mit eingewandertem Luftsauerstoff erklären, wodurch der CO_2-Verlust an die Wetter überkompensiert wird. Das Bohrloch lieferte im Bereich der Vorzerklüftungszone um 70 % weniger Methan.

3.12 Bohrloch 477 im Flöz 1

Ganz anders sind Menge und Zusammensetzung von Flözgasen aus dem Bohrloch 477, Streb 1d, das genau wie Brl. 147 in das

---

+) Vor der letzten Probenahme hatte die Abbaufront ungefähr 16 Stunden lang gestanden.

Flöz 1 eingebracht und verrohrt war. Während der ersten 6 Wochen traten gleichbleibend 50 l Gas/min aus, dann fielen plötzlich 80 l/min an. Zu dieser Zeit war die Abbaufront 125 m vom Bohrloch entfernt. Bei einer Entfernung von 85 m mußte der Streb wegen überhöhter CH_4-Gehalte im Wetterstrom gestundet werden - das war etwa 7 Wochen nach Beginn des starken Gasschubs in Brl. 477. Das Bohrloch lieferte zu dieser Zeit noch immer 80 l/min. Bevor zwei Monate später die Förderung wieder aufgenommen wurde, hatte sich erneut der Anfangswert von 50 l/min eingestellt. Offenbar bestand also ein Zusammenhang zwischen der erhöhten Gaslieferung des Bohrlochs und dem verstärkten Gasaustritt aus der Abbaufront. Die Gaszusammensetzung (Tabelle 8) blieb während der ganzen Zeit unverändert.

3.13 Vergleich mit Gas aus Hangendbohrlöchern

Die Ergebnisse aus Bl. 477 stimmen gut mit Gasmessungen aus dem Hangendbohrloch Bl. 80 im Abbaueinwirkungsbereich von Streb 1d überein. Das Bohrloch war 30 m tief, die Gasproben wurden aus einer Tiefe von 17 m entnommen. Mit den Messungen wurde begonnen, nachdem die Abbaufront das Bohrloch unterwandert und sich bereits 24 m entfernt hatte. Bis zu einem Abstand Bohrloch - Strebfront von 85 m wurden 10 Gasproben untersucht. Es waren keine charakteristischen Veränderungen in der Gaszusammensetzung zu erkennen (Mittelwerte in Tabelle 8).

Ebenso ähnelten sich in Streb 1h die aus dem Flözbohrloch 147 und aus hangenden Vorausgasungs-Bohrlöchern ausgetretenen Gase (Tabelle 8).

3.14 Diskussion und Deutung der Flözgasmessungen

In allen Analysen ist das Auftreten von CH_4, N_2, CO_2, C_2H_6 und C_3H_8 festzustellen (Tabelle 8). In Bl. 80 treten zusätzlich in sehr geringer Konzentration die Butane und Iso-Pentan auf, die wahrscheinlich durch das Zerbrechen des Gebirges im Bereich der Bruchglocke (vgl. Kapitel 3.13) desorbiert wurden.

Darüber hinaus wurde eine Reihe von Flözgasproben auf He untersucht: 14 Analysen aus dem Streb 1 h (davon 9 aus dem Hangendbohrloch 309, 4 aus Hangendbohrloch 308 und eine aus dem Flözbohrloch 147), die praktisch luftfrei abgezogen waren (0,5 % O_2), enthielten zwischen 0,02 und 0,14 Vol% He; in 6 Analysen aus Streb 1 d (5 aus dem Flözbohrloch 477, eine aus dem Hangendbohrloch 481), ebenfalls luftfrei, konnte nur zweimal He in Spuren nachgewiesen werden, die übrigen 3 Proben waren He-frei. In dem Restgasanteil, der aus dem Bohrklein von Bl. 147 durch Ausheizen freigesetzt wurde, war kein He festzustellen.

In den Flözgasen aus Streb 1 d wurde He also nur in Spuren angetroffen, wogegen die He-Gehalte im untersuchten Bereich von Streb 1h überraschend hoch lagen. Die Zahl der Analysen und die Streuung der Entnahmestellen sind zwar nicht groß genug, um diese Ergebnisse verallgemeinern und diskutieren zu können, trotzdem seien sie der Vollständigkeit halber mitgeteilt.

Sowohl in Streb 1 h als auch in Streb 1d wurden Gasproben aus dem Flöz 1 und aus Hangendbohrlöchern untersucht, in einer jeweils ausreichenden Zahl von Analysen (Tabelle 8), um Zufälligkeiten auszuschließen und repräsentative Mittelwerte zu finden. Im Fall der Sammelleitung aus dem Hangenden von Streb 1h genügte eine Analyse, da diese ein Gasgemisch aus mehreren über den ganzen Streb verteilten Vorausgasungs-Bohrlöchern erfaßte. Das aus dem Unverritzten austretende Gas blieb qualitativ über einen langen Zeitraum unverändert (Abbildung 22); Veränderungen in Gasmenge und Gaszusammensetzung waren erst im Einwirkungsbereich der Vorzerklüftungszone zu beobachten (Tabelle 9).

Obgleich die Entnahmestellen in den beiden Streben weit auseinander lagen (Abb. 21), waren sich die Gase aus dem Bereich der beiden Strebe jeweils ähnlich. Daraus wird - wenn auch sichere Aussagen bei so wenigen Meßpunkten nicht möglich sind,- geschlossen, daß jeder der beiden Strebe eine spezifische, im untersuchten Bereich gleichbleibende Gaszusammensetzung

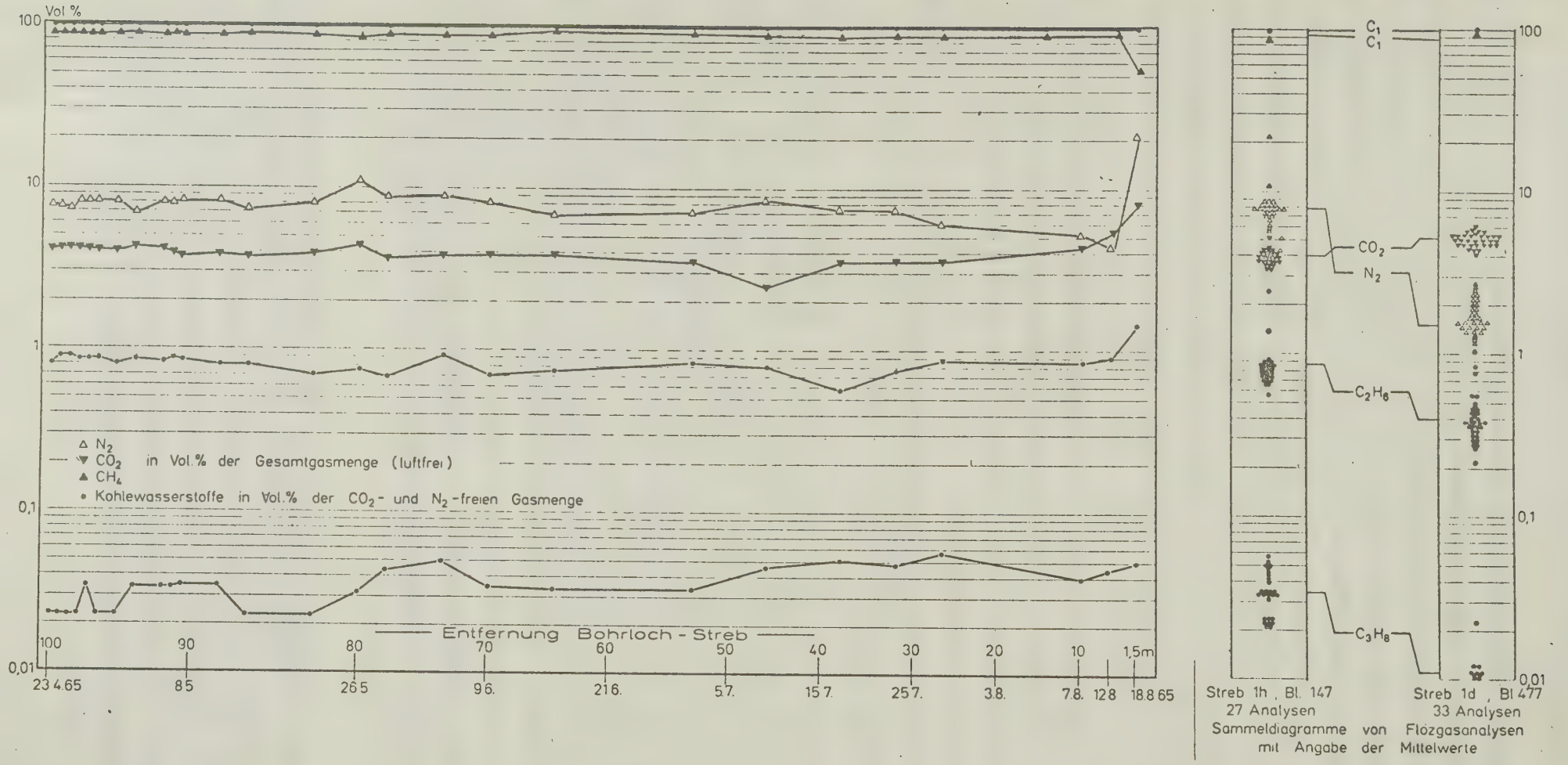

Abb. 22: Flözgaszusammensetzung in Abhängigkeit von der näherrückenden Strebfront (Bohrloch 147, Streb 1 h, Fußstrecke).

aufweist. Jedoch unterscheiden sich die Flözgase aus Streb 1h und Streb 1d deutlich voneinander: Bl. 477 (1d) lieferte etwa 15 bis 20 mal soviel Gas wie das vergleichbare Bl.147 (1h); im Streb 1d sind die N_2-Anteile geringer, die CH_4- u. CO_2-Anteile größer als im Streb 1 h (Tabelle 8).

Diese Unterschiede im Gashaushalt der beiden Streben sind sicherlich die Folge einer durch die Tektonik bedingten Vorausgasung. Die beiden Streben sind durch eine Störung voneinander getrennt, die 1d etwa 20 m gegen 1h versetzt (Abb.23). Im Süden berührt 1h fast den Klarenthaler Sprung, der an dieser Stelle eine Verwurfshöhe von 180 m hat und als Diffusionsweg für Flözgase bekannt ist: über Tage sind im Ausstreichen des Klarenthaler Sprungs an zahlreichen Stellen Gasaustritte zu beobachten.

Der Streb 1h ist stärker gestört als Streb 1d, die Gase haben nur einen kurzen Weg bis in das System des Klarenthaler Sprungs. Deshalb erscheint es plausibel, daß das Gas aus 1h besser abgeleitet wird als aus 1d, in welchem das Gas wenn nicht eingefangen, so doch bis zu einem gewissen Druck aufgestaut sein könnte. Damit wäre die in Streb 1h wesentlich geringere Flözgasmenge zu erklären. Schwieriger verhält es sich mit dem relativ hohen N_2-Anteil in Streb 1h. Dieser ist vielleicht zu erklären als Ausdruck des Partialdruckverhaltens: CH_4 und CO_2 haben sehr viel größere Partialdrucke ge-

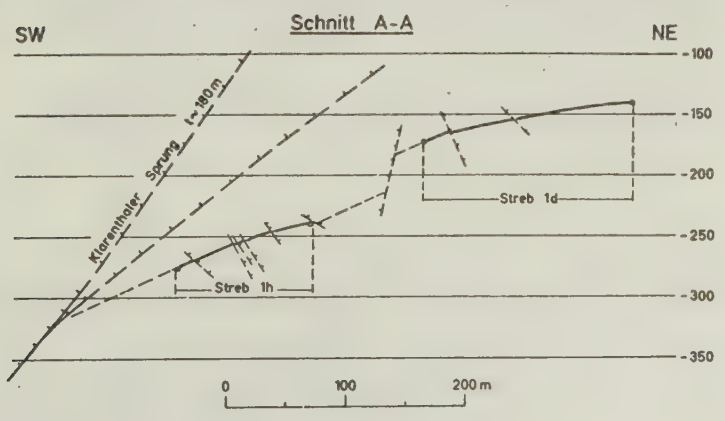

Abb. 23: Schnitt durch Flöz 1 im Bereich der Streben 1d und 1h. Schnittspur A - A in Abb. 21.

gen die Luft als N_2 und werden deshalb bevorzugt freigesetzt, N_2 wird angereichert.

3.2. Restgasmessungen im Südfeld

In Streb 1d, Südfeld, wurden Proben von der Abbaufront ($1d_{1,2,3}$) sowie Kernproben aus Flöz 1 (Brg. 516: Proben I bis IV) und aus hangenden Begleitflözen (Brg. 519: Proben V,VI,VIII und XII) entnommen, die unterschiedliche Ausgasungszustände erwarten ließen, - jeweils ausreichend Material für mehrere Untersuchungen (Serienanalysen), die ein Bild vom zeitlichen Ausgasungsverlauf nach der Probenahme geben sollten. Die Restgase wurden nach der Methode GEDEMK desorbiert (Kapitel 2.11), sämtliche Analysen sind im Tabellenanhang zusammengestellt.

3.21 Messungen im Flöz 1

Die B o h r u n g 5 1 6 lieferte aus dem Streckenstoß der Kopfstrecke 1d, die an dieser Stelle fast vier Monate gestanden hatte, 42 mm-Kerne aus 2 m (I,II in Abb. 24) und 12 m (III, IV in Abb. 24) Tiefe. Die Kerne wurden geteilt und von jedem der vier Kernstücke eine Serie von 4 Proben in zeitlichen Abständen von 10 Stunden, 3, 13 und 33 Tagen nach der Probenahme untersucht.

Zum Zeitpunkt der Probenahme enthielten die Proben aus 2 m Tiefe nur noch halb soviel Methan, etwas weniger CO_2, aber mehr N_2 und auch mehr HKW als die Proben aus 12 m Tiefe (Abb. 25). Dies läßt sich für Methan und die Inertgase als Folge der Vorausgasung, die mit zunehmendem Abstand vom Stoß an Bedeutung verliert, erklären. CH_4 und CO_2 wandern aufgrund ihres gegen die Wetter hohen Partialdruckgefälles in die Strecke ab; N_2, das in den Wettern viel höher konzentriert ist als im Flöz, diffundiert in den Stoß. Dagegen lassen sich die unterschiedlichen HKW-Inhalte nur durch Unterschiede

in der Mazeralzusammensetzung (Kapitel 2.2) und durch unvollständige Desorption im Labor (Kapitel 2.4) deuten.

Diese Deutung wird durch das Ausgasungsverhalten der Kohlen nach der Probenahme bestätigt. Bei den Serienanalysen (Tafel 1 im Tabellenanhang) verringert sich die CH_4 und CO_2-Ausbeute mit der Zeit, die N_2-Ausbeute steigt in den ersten Tagen von 0,2 auf 0,5 m^3/t Kohle an und sinkt dann wieder auf den Anfangswert; d. h. die Kohlen geben CH_4 und CO_2 ab und nehmen zunächst N_2 auf +), das aber dann wieder desorbiert wird.

An anderer Stelle, aber in gleicher Teufe wurden Kohleproben

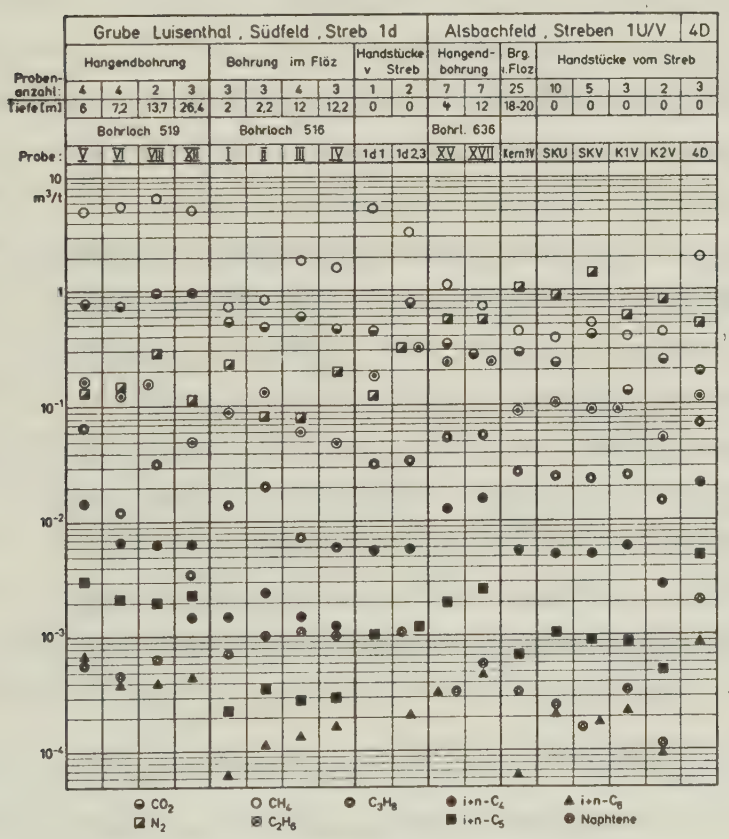

Abb. 24: Im Labor nach der Methode GEDENK desorbierte Restgasinhalte aus Kohlen der Grube Luisenthal. Für CH_4 und CO_2 sind die Maximalwerte, für N_2 die Werte der jeweils ersten Analyse, für die höheren Kohlenwasserstoffe die jeweiligen Durchschnittswerte von 17 Versuchsreihen angegeben.

+) GEBERT et al. (1964) beobachteten in Kohlen mit Restgasinhalten zwischen 0,08 und 0,35 m^3/t mit der Zeit abnehmende CH_4-Mengen, aber zunehmende N_2- und CO_2-Mengen. Die CO_2-Zunahme wird Oxydation erklärt, die Zunahme von N_2 durch eindringenden Luftstickstoff.

von der Abbaufront des Strebs 1d entnommen: $1d_{2,3}$ vor Beginn, $1d_1$ gegen Ende der Förderschicht vom frisch geschrämten Stoß. Ihre Entnahmestellen lagen etwa 100 m voneinander entfernt (Abb. 21).

Es war zu erwarten, daß diese Proben weniger von der Vorausgasung betroffen waren als die Proben aus Brg. 516, wo der Streckenstoß zum Zeitpunkt der Probenahme etwa 4 Monate alt war. Tatsächlich enthielten sie erheblich mehr Restgas als die Proben aus Brg. 516 (Abb. 24 und 25).

Die Proben $1d_2$ und $1d_3$, die in der Strebfront 16 Stunden lang den Grubenwettern unmittelbar ausgesetzt waren, ließen deutlichere Spuren der Vorausgasung erkennen als die Probe $1d_1$ vom frisch geschrämten Stoß: sie enthielten 25 % weniger CH_4, aber wesentlich mehr N_2 als die Probe $1d_1$.

3.22 Messungen in hangenden Begleitflözen von Flöz 1

Neben diesen Proben aus Flöz 1 wurden zum Vergleich Kohlekerne aus den hangenden Begleitflözen untersucht. Im unmittelbaren Hangenden ist in den unverritzten Begleitflözen mit Flözgasen gleicher Menge und Zusammensetzung zu rechnen wie im Hauptflöz selbst - zumindest für die Hauptkomponenten CH_4, CO_2 und N_2. Denn nach Berechnung von GUNTHER (1964) und anderen läßt die Permeabilität von Kohle auch unter sehr hohen Drucken in geologischen Zeiträumen eine Diffusion über größere Entfernungen zu. Selbst wenn undurchlässige Nebengesteine in Rechnung gestellt werden, ist eine gleichmäßige Gasverteilung in benachbarten Flözen zu erwarten, weil über die reichlich vorhandenen Störungsflächen und Klüfte mit der Zeit ein Gasaustausch stattfinden kann.

Aus der Bohrung 519 in der Fußstrecke 1d wurden Kernproben von 4 hangenden Begleitflözen mit wachsendem Abstand vom Bohrlochansatzpunkt entnommen: Probe V (Flöz A) aus 6,3 m, Probe VI (Flöz B) aus 7,5 m, Probe VIII (Flöz C) aus 14,3 m und Probe XII (Flöz G) aus 25,4 m Tiefe. Auch von diesen Kernen wurden - wie bei den Proben aus Brg. 516 - die Restgasinhalte je 4 mal in Abständen von 1, 2, 11 und

31 Tagen bestimmt. Da die Proben VI, VIII und XII ebenso wie die Proben I und III im Autoklaven aufbewahrt wurden, konnte auch die Gasmenge erfaßt werden, die zwischen der Probenahme (Kapitel 1.61) und der Restgasdesorption im Labor freigesetzt worden war.

Im Bereich der Bohrung war die Strecke - wie bei der Flöz-Brg. 516 - etwa 4 Monate alt. Die Hangendschichten waren zum Zeitpunkt der Probenahme noch nicht durch den Abbau beeinträchtigt, da die heranrückende Strebfront mehr als 140 m vom Bohrlochansatzpunkt entfernt war.

Nach Durchteufen einer Serie von Schiefertonen und Sandschiefertonen mit eingelagerten geringmächtigen Flözen - der typischen Schichtfolge im Untersuchungsbereich - wurde 6,3 m im Hangenden von Flöz 1 das 30 cm mächtige Flöz A erbohrt. Dieses Flöz enthielt zum Zeitpunkt der Probenahme (Abb. 25) etwa die 3fache Methanmenge der Proben III und IV (Brg. 516, parallel zur Schichtung im Flöz 1 gebohrt), obwohl der Abstand vom Bohrlochansatzpunkt nur halb so groß war. Mit zunehmendem Abstand der Kernproben von der Strecke wuchsen die Restgasmengen von CH_4, CO_2 und N_2 geringfügig an (Abb. 24 und 25). In der Probe XII waren die Restgasinhalte etwas geringer als man nach dieser Tendenz erwarten könnte. Das ist wahrscheinlich auf denhohen Aschegehalt von Flöz G zurückzuführen, der nach IEYTHAEUSER (1968, Probe Nr. 65) bei 14,5 % liegt. Da eigene Aschebestimmungen nicht vorliegen, kann nur aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden, daß der Aschegehalt in Flöz G etwa 10 % über dem Durchschnitt liegt. Demnach müßten die angegebenen Restgasmengen aus Probe XII um etwa 10 % erhöht werden.

Der Ausgasungsverlauf nach der Probenahme entsprach vollkommen dem der Proben I bis IV aus der Flözbohrung 516 (Kapitel 3.21): CH_4 und CO_2 werden freigesetzt, N_2 in den ersten Tagen nach der Probenahme aufgenommen und dann wieder desorbiert (Zahlenwerte im Tabellenanhang).

Aus der Bohrung 519 wurden mehrere Gesteinskerne von REIN-

KENSMEIER in einer parallel laufenden Arbeit auf ihre Restgasinhalte untersucht.

3.23 Einfluß der Vorausgasung auf den Restgasinhalt der Proben und Abschätzung des Gasinhaltes zum Zeitpunkt der Probenahme

Einige Proben (XV, XVII, SKU, K2V) konnten nicht gleich nach der Probenahme bearbeitet werden, Zudem wurde in den meisten Versuchsreihen nicht bei der jeweils ersten, sondern erst bei späteren Messungen die höchste Restgasausbeute erzielt (siehe Tabellenanhang), was zu erklären ist —

- entweder mit einer ungünstigen Auswahl der jeweils untersuchten Kohlestückchen: die ersten Messungen sind an stärker vorausgegastem Material - infolge kleinerer Körnung oder größerer Rissigkeit des Aufgabegutes, siehe Kapitel 2.3 - vorgenommen worden als die Messungen mit der maximalen Restgasausbeute,
- oder damit, daß "nach längerer Lagerungszeit bei gleicher Mahldauer ein wesentlich größerer Zerkleinerungsgrad erreicht wird" (GEBERT et al. 1964, S. 228).

Deshalb wurde, um die verschiedenen Proben miteinander vergleichbar zu machen, der Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme abgeschätzt. Die jeweiligen CH_4- und CO_2-Höchstwerte (vgl. Tabellenanhang) wurden als repräsentativ für das gesamte Probematerial einer Versuchsreihe angesehen, und diesen Basiswerten (Abb. 24) die nach Abb. 19 zwischen Probenahme und Aufbereitung im Labor freigesetzte Gasmenge zugeschlagen. Die derart extrapolierten "Gasinhalte zum Zeitpunkt der Probenahme" sind in Abb. 25 zusammengestellt. Für H_2, das - anders als CH_4 und CO_2 - aus der Luft in die Kohle diffundieren kann, sind die Analysenwerte aus der jeweils ersten Analyse der Versuchsreihe angegeben. Die HKW-Mengen sind Mittelwerte aus sämtlichen Analysen der Versuchsreihe. (Alle Analysen nach der Methode GEDENK. Fehler und Korrektur siehe Kapitel 2.14).

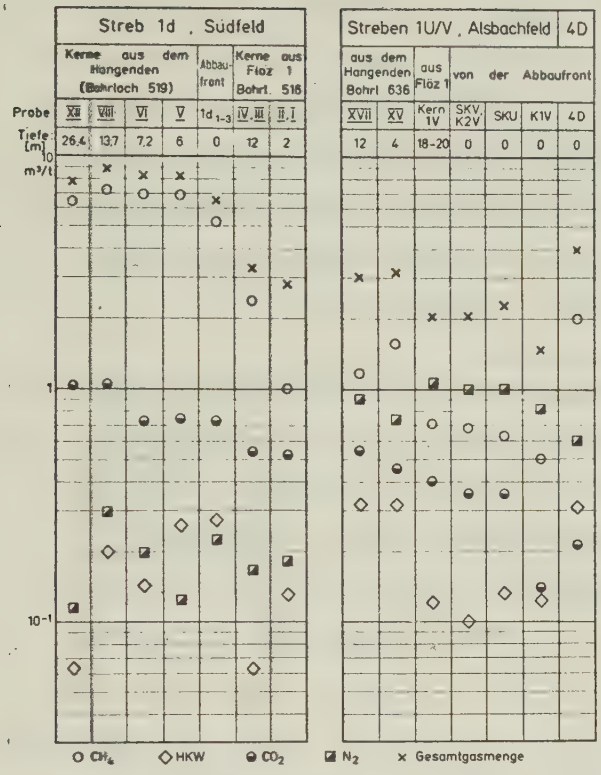

Abb. 25: Gasinhalt von Kohleproben zum Zeitpunkt der Probenahme. Die CH_4-, CO_2- und N_2-Mengen sind nach Ausgasungsversuchen im Labor (Abb. 19) abgeschätzt. Die Proben sind nach zunehmendem Ausgasungsgrad von links nach rechts geordnet. Die HKW-Werte sind zu niedrig, da mit der Methode GEDENK nur ein Teil der adsorptiv gebundenen HKW freigesetzt wird; Korrektur nach Tabelle 6 (Kapitel 2.3).

In Abb. 25 sind die Proben nach zunehmendem Ausgasungsgrad geordnet. Als Maßstab für den Grad der Vorausgasung wurden die CH_4-Restgasmengen zum Zeitpunkt der Probenahme benutzt; das ist zulässig, weil die räumlich eng begrenzten Untersuchungsgebiete (Streb 1d im Südfeld, Streben 1U/1V im Alsbachfeld) als tektonisch einheitliche Felder mit ursprünglich homogenen Gasinhalten anzusehen sind, die erst durch den bergbaulichen Eingriff in ihrem tektonischen Gleichgewicht und dadurch in ihrem Gashaushalt gestört wurden.

Abb. 25 zeigt, daß die CO_2-Mengen im Restgas ebenso wie die CH_4-Mengen recht genau den Ausgasungsgrad kennzeichnen: beide Komponenten haben hohe Partialdrucke gegen die Grubenwetter. Die N_2-Anteile im Restgas sagen wenig über den Grad der Vorausgasung aus, ebenso wenig die Anteile der HKW, deren Bestimmung - wie in den Voruntersuchungen gezeigt wurde - mit erheblichen Fehlern behaftet ist.

Die Analysen aus der Bohrung 516 lassen erkennen, daß der Einfluß der Vorausgasung schichtparallel weit in das Flöz hineinreicht: 12 m im Streckenstoß (III,IV), der an dieser Stelle vier Monate alt war, enthielt die Kohle nicht einmal halb so viel CH_4 wie in den Proben von der Abbaufront +); die Proben aus 2 m Tiefe (I,II) enthielten sogar nur noch ein Fünftel dieser Menge (vgl. Abb. 24 und 25).

Dagegen ist der Einfluß der Vorausgasung auf die Restgasinhalte der untersuchten Kerne aus den hangenden Begleitflözen A, B, C und G (Brg. 519) sehr viel geringer, obwohl die Strecke im Bereich der Bohrung ebenso alt (4 Monate) war wie bei Brg. 516. Die CH_4-Mengen nehmen mit dem Abstand vom Pauflöz nur noch geringfügig zu und tendieren offenbar gegen einen Grenzwert von etwa 7,5 m^3/t Kohle, der als Gasinhalt zum Zeitpunkt der Probenahme anzusehen ist. Die Sonderstellung der Probe XII wird mit dem hohen Aschegehalt von Flöz G erklärt (Kapitel 3.22).

Eine Vorausgasung durch die Strecke läßt sich also in Brg. 519 höchstens einige Meter ins Hangende, dagegen in der schichtparallelen Brg. 516 wesentlich tiefer als 12 m in den Streckenstoß nachweisen. Das bedeutet, daß das Gas im Flöz erheblich schneller migrieren kann als senkrecht zur Schichtung durch das Nebengestein.

Die Restgasmengen, die einige gering vorausgegaste Kohleproben aus dem Flöz 1 (Probe $1d_1$) und aus den hangenden Begleitflözen A, B, C und G (Proben V bis XII) zum Zeitpunkt der Probenahme enthielten, sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

In ihrer Zusammensetzung sind die Restgase den Flözgasen aus Streb 1d sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich kaum von dem Gas aus dem Hangendbohrloch 80 (Tabelle 8, letzte Spalte).

+) Abbaufortschritt etwa 1,50 m pro Schicht, 30 m im Monat; die Probe $1d_1$ wurde an einem Freitag, die Proben $1d_{2,3}$ an einem Mittwoch entnommen.

	m^3/t Kohle	Vol %	Mittelwerte aus V - XII in Vol %
CH_4	5,5 - 7,20	88,0 - 82,0	85,0
HKW	0,1 - 0,27	1,2 - 3,0	1,8
CO_2	0,7 - 1,03	9,5 - 11,7	11,0
N_2	0,1 - 0,30	1,3 - 3,4	2,2
Summe	6,4 - 8,80	100	100

Tabelle 10: Mittlere Restgaszusammensetzung gering vorausgegaster Proben aus Streb 1d zum Zeitpunkt der Probenahme, gemessen nach der Methode GEDERMK. Die Gesamtmenge der adsorptiv gebundenen HKW dürfte 0,3 - 0,5 m^3/t Kohle betragen (Korrektur nach Tabelle 6 in Kapitel 2,3).

Wie im Flözgas überwiegen auch in den Restgasen die CO_2-Anteile die N_2-Anteile. Die HKW sind im Restgas stärker vertreten, da sie wegen ihrer stärkeren Bindung an die Kohle (Aktivierungsenergie, Kapitel 1.43) bei der Diffusion benachteiligt sind.

3.24 Gasinhalt von Streb 1d im unverritzten Zustand

Wenn vorausgesetzt wird, daß das Bauflöz im unverritzten Zustand gleiche Gasmengen enthält wie die unverritzten Begleitflöze (Begründung in Kapitel 3.22), dann läßt sich umgekehrt aus dem Gasinhalt der unverritzten Begleitflöze auf den ursprünglichen Gasinhalt des Bauflözes schließen. Dazu muß dem Grenzwert von 7,5 m^3 CH_4/t Kohle, der als Gasinhalt der unverritzten Begleitflöze zum Zeitpunkt der Probenahme angenommen wird (Kapitel 3.23), noch die Gasmenge zugeschlagen werden, die zwischen dem Herauslösen der Kernproben aus dem Flöz und dem Einschließen in den Autoklaven ("Zeitpunkt der Probenahme") frei wird.

Diese Gasmenge kann aus Abb. 3, S. 11 abgeschätzt werden, wenn die Begleitflöze zum Zeitpunkt der Kernentnahme CH_4-gesättigt waren. Das ist - wie Abb. 9 zeigt - bei den herr-

schenden Gasdrucken (nach GIESEL & HÜCKEL, 1966, in Streb 1d 50 - 55 at) mit Sicherheit der Fall. Eine Stunde nach der Druckentlastung sind etwa 20 % der ursprünglichen CH_4-Menge entwichen (Abb. 3). Da das Ziehen des Kerns jedoch nie länger als eine halbe Stunde dauerte, sind diese 20 % als Maximum der Gasmenge anzusehen, die vor dem Schließen des Autoklaven freigesetzt wurde.

Nach Addition dieser CH_4-Menge und einer entsprechenden CO_2-Korrektur ergibt sich auf Grund der in Tabelle 10 angegebenen Zahlen für den Bereich von Streb 1d, Flöz 1, etwa folgende ursprüngliche Gaszusammensetzung:

CH_4	8 - 9	m^3/t Kohle
CO_2	1,3	"
N_2	0,1 - 0,4	"
HKW	0,3 - 0,5	"

Die N_2-Angabe ist nur ungenau, da mit der Methode GEDENK nur ein Teil der adsorptiv gebundenen N_2-Menge desorbiert wird und die Einzelwerte infolge der nicht exakt reproduzierbaren Versuchsbedingungen stark schwanken; die angegebene HKW-Menge wird verstanden als die gesamte, adsorptiv gebundene Menge der leichtflüchtigen HKW bis Heptan. Sie wurde errechnet durch Korrektur der nach GEDENK zu etwa 0,1 - 0,3 m^3/t bestimmten HKW-Anteile um den Faktor 2 - 3 (vgl. Kapitel 2.14, Tabelle 8).

Demnach besteht der Restgasinhalt gering vorausgegaster Kohlen aus Streb 1d zu etwa 15 % aus den Inertgasen CO_2 und N_2. Ihr prozentualer Anteil am Restgas steigt mit dem Grad der Vorausgasung, weil CH_4 wegen seines hohen Partialdruckes rascher als die anderen Komponenten desorbiert wird (vgl. Abb. 26).

Der Inertgasanteil von 15 % liegt in Streb 1d nur wenig höher als der von GUENTHER mit etwa 10 % angegenbe Erfahrungswert aus Lothringen (Kapitel 1.52).

3.3 Restgasmessungen im Alsbachfeld

Im Alsbachfeld weichen die Desorptionsgase quantitativ und qualitativ erheblich von den bisher besprochenen Restgasen aus dem Südfeld ab.

Es wurden aus dem Bereich der Streben 1U/1V und 4D wie im Südfeld Kohlen mit unterschiedlichem Vorausgasungsgrad untersucht: Proben vom Streckenstoß (K1V, 4D) und von der Abbaufront (SKU, K2V, SKV), sowie Kernproben aus dem unverritzten Flöz (Kern 1V) und aus hangenden Begleitflözen (Proben XV und XVII aus Brg. 636, Entnahmestellen in Abb. 21). Sämtliche Analysen sind im Tabellenanhang zusammengestellt, auf den zum Nachschlagen der exakten Zahlenwerte verwiesen wird.

Am stärksten waren die Proben $K1V_{1-4}$ von der Vorausgasung betroffen; sie wurden von der Abbaufront des Strebs entnommen, die etwa 4 m östlich eines 15 Monate alten Aufhauens vorgerichtet war und zum Zeitpunkt der Probenahme einige Tage gestanden hatte. Die Proben entsprachen in ihrem Ausgasungsgrad etwa den Proben I, II aus dem Streb 1d, Südfeld (vgl. Abb. 25). An derselben Stelle wurde eine Bohrung angesetzt und aus 18 - 20 m Tiefe - d.h. also etwa 22 - 24 m von dem alten Stoß entfernt - aus Flöz 1 der Kern 1V gezogen. Nach dem Vorrücken der Abbaufront wurden im Bereich der Entnahmestelle des Kerns 1V die Proben $K2V_{1-3}$ und SKV_{1-11} von der frisch geschrämten Strebfront entnommen; diese Proben sind mit den Proben $1d_{1-3}$ im Streb 1d zu vergleichen. Dasselbe gilt für die Proben SKU_{1-10} aus Streb 1U. Die Proben XV_{1-7}, 4 m und $XVII_{1-7}$, 12 m aus dem Hangenden von Streb 1V sind vergleichbar mit den Proben V-XII aus dem Hangenden von Streb 1d (Abb. 25).

Aus Abb. 24 ist ersichtlich, daß die CH_4- und CO_2-Restgasmengen allgemein erheblich geringer sind als in Streb 1d; sie nehmen mit dem Vorausgasungsgrad der Proben ab. Die N_2-Mengen sind wesentlich größer als in Streb 1d; sie nehmen in den Streben 1U/1V mit dem Vorausgasungsgrad ab. Dagegen sind die Mengen an HKW trotz starker Schwankungen bei den verschiedenen

Proben von gleicher Größenordnung wie in Streb 1d. Ihrer Zusammensetzung nach gleichen die Restgase aus den Streben 1U/1V den Flözgasen aus Streb 1h (Tabelle 8).

3.31 Messungen im Flöz 1

Der Kern 1V (Ø 42 mm) wurde in 25 gleich große Stücke von 5 cm Länge geteilt, die senkrecht zur Schichtung zersägt und je zur Hälfte für Mazeralanalysen (Tafel 3 im Tabellenanhang) und für Restgasbestimmungen benutzt wurden. In zeitlich aufeinander folgenden Analysen konnte der Ausgasungsverlauf der Kernproben 3 Monate lang verfolgt werden (Abb. 19, 20, 26).

Zum Zeitpunkt der Probenahme enthielt der Kern 1V zwar mehr CH_4 und CO_2 als die Proben von der Strebfront und war demnach geringer vorausgegast, seine CH_4- und CO_2-Inhalte lagen aber noch erheblich unter denen der Hangendproben XV und XVII. Das kann - vorausgesetzt, die Begleitflöze enthalten im unverritzten Zustand ebenso viel CH_4 wie das Hauptflöz selbst (Kapitel 3.22) - als Beweis dafür angesehen werden, daß nach einigen Monaten die Vorausgasung auch im vergleichsweise gasarmen Streb 1V (siehe unten) sehr viel tiefer als 25 m in den Streckenstoß reicht.

Aus Abb. 26 ist zu erkennen, daß nicht nur wie in den Kohlen aus Streb 1d (Kapitel 3.21 und 3.22) die CH_4- und CO_2-, sondern

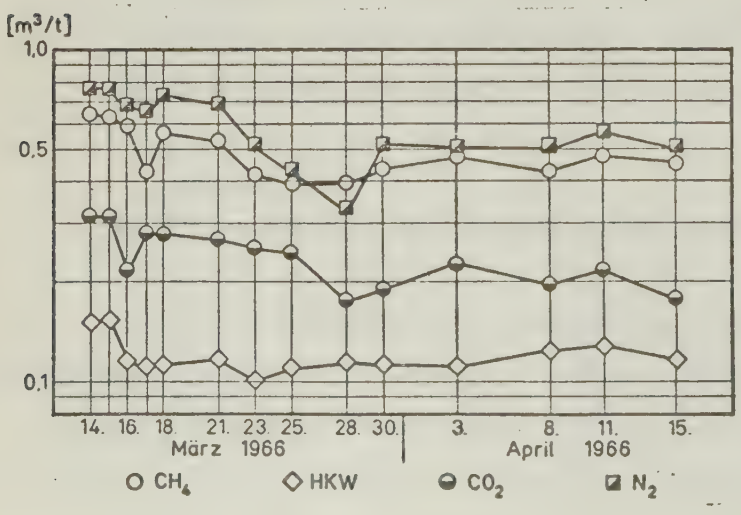

Abb. 26: Restgasausbeute aus identischen Kohleproben des Kerns 1V als Funktion der Lagerungsdauer im Labor unter atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abb. 19 und 20). Probenahme am 13. 4. 1966.

auch die N_2-Ausbeute mit der Lagerungsdauer der Proben abnahm.

Während sich in Streb 1d (Proben I bis XII) in den ersten Tagen nach der Probenahme die N_2-Ausbeute auf etwa 0,5 m^3/t Kohle erhöhte, fiel sie in der Kernprobe aus Streb 1V zu Anfang steil ab (Abb. 26). Danach stellte sich ein Gleichgewicht etwa zwischen 0,5 und 0,6 m^3 N_2/t Kohle ein, das auch noch nach einem Jahr gewahrt blieb (Tafel 3 im Tabellenanhang).

CH_4 und CO_2 nahmen in den ersten Tagen stark ab, danach verringerte sich die Ausgasungsgeschwindigkeit des Methans (Abb. 26). Nach einem Jahr enthielten die Proben noch etwa 30 % ihres CH_4- und 20 % ihres CO_2-Inhalts zum Zeitpunkt der Probenahme.

Die HKW-Ausbeute veränderte sich kaum; sie schwankte um einen Mittelwert von 0,12 m^3/t, bedingt durch unvollständige Desorption und wechselnde Mazeralzusammensetzung der Proben (Kapitel 2.13 und Kapitel 2.2, Abb. 16).

Bei den Kohlen von der S t r e b f r o n t blieben Menge und Zusammensetzung der Restgase in den Streben 1U/1V nahezu unverändert. In dem 70 m tiefer gelegenen Streb 4D enthielten die Kohlen jedoch erheblich mehr CH_4 und HKW ab Propan und weniger Inertgase als die Proben aus dem Flöz 1.

Sämtliche Zahlenwerte sind im Tabellenanhang nachzulesen. In Abb. 24 sind aus jeder der Versuchsreihen die Maximalwerte von CH_4 und CO_2, die Anfangswerte von N_2 und die Mittelwerte der HKW angegeben.

3.32 Messungen in hangenden Begleitflözen von Flöz 1

Die Kernproben XV und XVII aus B o h r u n g 6 3 6 stammen ebenso wie die Proben V - XII (Brg. 519) im Bereich von Streb 1d aus den vom Bergbau noch nicht merklich beeinflußten hangenden Begleitflözen: zum Zeitpunkt der Probenahme stand die Abbaufront noch 110 m östlich vom Bohrlochansatzpunkt.

Die Probe XV wurde 4 m, die Probe XVII 12 m aus dem Hangenden entnommen. Aus derselben Bohrung hat REINKENSMEIER (1968) in einer parallel laufenden Arbeit über Restgasgehalte im Nebengestein mehrere Gesteinskerne untersucht (Ausarbeitung Nr. 14).

Die Probe XV wurde 3 Wochen, die Probe XVII 2 Wochen nach der Probenahme bearbeitet. Beide Proben wurden 7 mal in zeitlichen Abständen von je 3 Tagen analysiert. Die Restgasausbeute der Hauptkomponenten nahm mit dem Logarithmus der Lagerungszeit ab (Abb. 27 und 28). Erstaunlicherweise sind die Proben 4 m im Hangenden (XV) weniger vorausgegast als die Proben aus 12 m Tiefe (XVII), sie enthalten mehr CH_4 und mehr CO_2 als die Probe XVII. Der Ausgasungsverlauf und damit die Ausgasungsgradienten sind, wie die Abbildungen 27 und 28 zeigen, fast deckungsgleich.

Da die Kohleproben zwar sofort gasdicht in Autoklaven eingeschlossen, die in den Behältern desorbierten Gase aber nicht gemessen worden waren, mußten die Restgasmengen zum Zeitpunkt der Probenahme aus der unteren CH_4-Kurve in Abb. 19, die den Ausgasungsverlauf im Autoklaven kennzeichnet, abgeschätzt werden. Diese Werte sind in Abb. 25 eingetragen.

Abb. 25 zeigt, daß wie im Streb 1d (Kapitel 3.21) auch im Streb 1U die hangenden Begleitflöze von allen untersuchten Proben am geringsten von der Vorausgasung betroffen waren.

3.33 Gasinhalt der Streben 1U/1V im unverritzten Zustand

Wie in Kapitel 3.23 für die Kohlen aus Streb 1d wurden - ausgehend von den CH_4- und CO_2-Höchstwerten, von den N_2-Anfangswerten und den HKW-Mittelwerten - die Restgasmengen zum Zeitpunkt der Probenahme extrapoliert (Abb. 25). In der Tabelle 11 sind, mit Ausnahme der stark vorausgegasten Probe K1V, alle Analysen zusammengefaßt:

	m^3/t Kohle	Vol %	Mittelwerte aus XV und XVII in Vol%
CH_4	0,7 - 1,7	55 - 35	50
HKW +)	0,12 - 0,32	6 - 10	10
CO_2	0,35 - 0,55	15 - 20	15
N_2	0,8 - 1,0	24 - 35	25
Summe	2,0 - 3,6	100	100

Tabelle 11: Gasinhalte von Kohleproben aus den Streben 1U/1V, Alsbachfeld, gemessen nach der Methode GEDENK.
+) Die Gesamtmenge der adsorptiv gebundenen HKW dürfte 0,3 - 0,7 m^3/t Kohle betragen (Korrektur nach Tabelle 6 in Kapitel 2.3).

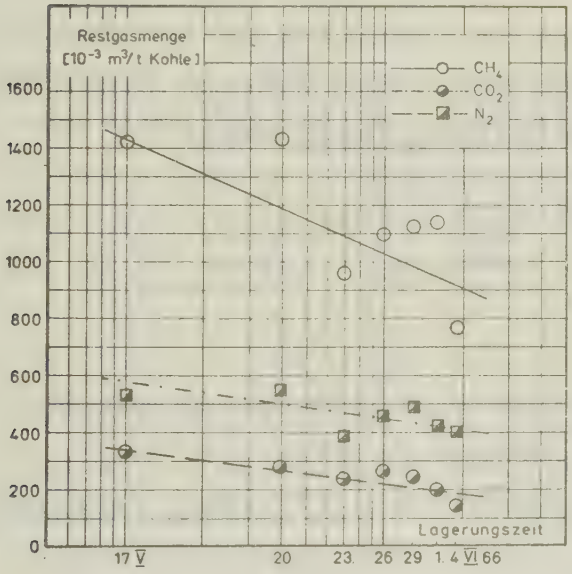

Abb. 27: Probe XV, Restgasausbeute als Funktion der Lagerungszeit. Probenahme am 14. 4. 1966.

In der dritten Spalte von Tabelle 11 ist die mittlere Restgaszusammensetzung aus den Proben XV und XVII im Hangenden von Streb 1U, die der Gaszusammensetzung im Unverritzten nahekommt (Begründung Kapitel 3.22), ausgerechnet. Wie sehr sich Menge und Zusammensetzung der Restgase aus dem Hangenden der Streben 1U/1V von den Restgasen aus dem Hangenden von Streb 1d unterscheiden, zeigt ein Vergleich mit Tabelle 10; Diskussion im nächsten Kapitel.

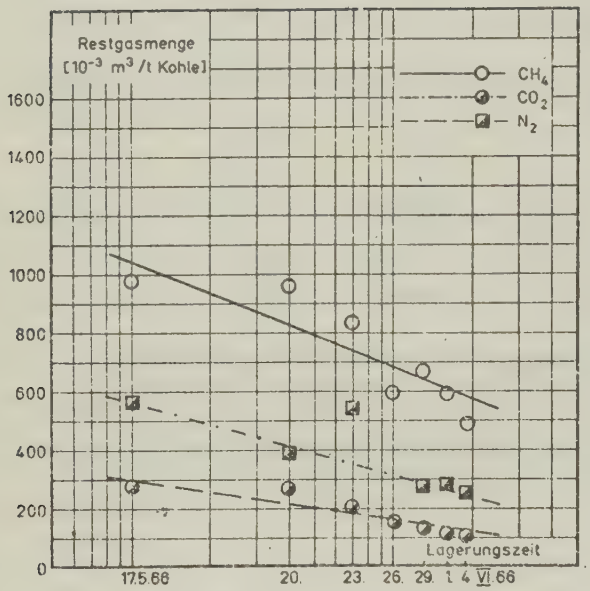

Abb. 28: Probe XVII, Restgasausbeute als Funktion der Lagerungszeit. Probenahme am 22. 4. 1966.

Nach der gleichen Ableitung wie im Kapitel 3.24 ist für den Bereich der Streben 1U/1V im unverritzten Zustand etwa folgende ursprüngliche Gaszusammensetzung anzunehmen:

CH_4	1,5 - 2,0	m^3/t Kohle
CO_2	0,6	"
N_2	0,8 - 1,0	"
HKW	0,5 - 0,7	"

Die N_2-Angabe ist ungenau, da mit der Methode GEDENK eine vollständige N_2-Desorption nicht zu erzielen ist. Die angegebene HKW-Menge wird verstanden als die gesamte, adsorptiv gebundene Menge der leichtflüchtigen HKW bis Heptan. Sie wurde errechnet durch Korrektur der nach GEDENK zu 0,2 - 0,3 m^3/t bestimmten HKW-Anteile um den Faktor 2 - 3 (vgl. Kapitel 2.3). Die HKW-Mengen, vor allem aber die N_2-Mengen erreichen sehr viel höhere Werte als im Südfeld. Der prozentuale Anteil der Inertgase am ursprünglichen Gasinhalt des Flözes liegt mit 40 - 50 % erheblich über den Inertgas-Gehalten im Streb 1d.

3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Restgasmessungen

Die Restgase bestehen im Wesentlichen aus Methan und höheren Kohlenwasserstoffen (HKW), die mit den in dieser Arbeit angewandten Aufbereitungsmethoden lückenlos bis zum Iso-

Oktan 224-Trimethyl-Pentan nachgewiesen wurden, sowie aus den Inertgasen CO_2 und N_2. Im Gegensatz zu den Flözgasen (Zahlenangaben in Kapitel 3.14) wurden die Restgase nicht auf He untersucht.

3.41 Methan

In den voraufgegangenen Kapiteln wurde über das Auftreten von CH_4 im Bauflöz und in den hangenden Begleitflözen ausführlich berichtet. Die gemessenen CH_4-Inhalte von Kernproben und von Proben aus der Strebfront sind in Abb. 24, die daraus mit Hilfe der Ausgasungskurve in Abb. 19 extrapolierten Mengen zum Zeitpunkt der Probenahme in Abb. 25, dargestellt. Aus dieser Abbildung wurden die CH_4-Mengen im unverritzten Flöz abgeschätzt (Aufstellungen auf den Seiten 64 und 70).

Im Streb 1d, Südfeld, enthalten die Kohlen ursprünglich etwa vier- bis fünfmal soviel CH_4 wie in den Streben 1U/1V und - soweit sich das aus nur 3 Proben von der Strebfront schließen läßt - etwa zwei- bis dreimal soviel CH_4 wie im Streb 4D, Alsbachfeld.

Aus der Differenz zwischen den CH_4-Inhalten im unverritzten Flöz und in den Kohleproben von der Strebfront können die CH_4-Anteile errechnet werden, die durch den bergbaulichen Eingriff noch vor dem Gewinnen der Kohle vom Flöz an die Grubenwetter abgegeben werden. +)

Diese Gasmenge beträgt im Streb 1d je nach Abbaufortschritt und Beschaffenheit der Kohle etwa 2 - 4 m^3 CH_4/t Kohle, das sind 20 - 40 % des ursprünglichen Gasinhalts; im Bereich der Streben 1U/1V ging offenbar ein größerer Anteil des ursprünglichen Gasinhalts vor der Kohlegewinnung verloren; von ursprünglich 1,5 - 2 m^3/t sind an der Strebfront nur mehr etwa 0,7 m^3 in der Kohle enthalten. Demnach macht

---

+) Über die Ausgasung der Kohle nach der Gewinnung berichtet HAUER in Ausarbeitung Nr.20.

die Ausgasung vor der Gewinnung in diesem Bereich etwa 50 - 60 % des ursprünglichen Gasinhalts aus, das sind 0,7 - 1,3 m^3 CH_4/t Kohle.

CH_4 hat von allen Restgaskomponenten den höchsten Partialdruck gegen die Luft und diffundiert in der Kohle rasch genug, um als geeigneter Maßstab den Grad der Vorausgasung von Kohleproben zu kennzeichnen. Das beweisen u.a. die Ausgasungskurven in den Abbildungen 19, 26, 27 und 28.

3.42 Höhere Kohlenwasserstoffe

Die höheren Kohlewasserstoffe ab Äthan wurden bisher nur summarisch als HKW besprochen. Ihr Vorkommen und Ausgasungsverhalten soll im Folgenden differenzierter behandelt werden. Der Aussagewert von Mengenangaben ist allerdings von vorn-

	SÜDFELD, Streb 1d											ALSBACHFELD, Streben 1U/1V / 4D						
Probe	XII	VIII	VI	V	IV	III	II	I	$1d_1$	$1d_2$	$1d_3$	XVII	XV	Kern1V	SKU	K1V	SKV	$4D_{1-3}$
Probenanzahl	3	2	4	4	3	4	3	3	1	1	1	7	7	25	10	3	5	3
Methan z. Ztp. der Probenahme	7700	7200	6900	6900	2500		1000		5300			1500	1800	710	630	500	680	2000
nach der Methode GEDENK gemessene Werte:																		
Aethan (C_2)	50	157	128	168	48	60	131	91	184	278	340	247	251	91	104	94	91	120
Propan (C_3)	3,5	31	12	65	6,0	7,2	21	14	32	31	27	55	53	26	25	25	23	60
Butan (C_4)	6,3	14,5	6,7	6,3	1,2	1,5	2,3	1,5	5,5	6,1	5,2	15,6	12,7	5,3	5,0	6,0	5,1	22,8
Pentan (C_5)	2,2	3,0	2,2	1,9	0,29	0,28	0,34	0,23	1,0	1,3	1,1	2,5	2,0	0,77	1,0	0,9	0,9	5,2
Hexan (C_6)	0,44	0,67	0,41	0,39	0,17	0,14	0,11	0,06	--	0,23	0,18	0,46	0,33	0065	0,22	0,23	0,17	0,89
Naphtene	1,43	0,58	0,45	0,63	1,04	1,10	0,98	0,71	--	0,93	1,23	0,57	0,33	0,07	0,24	0,34	0,16	2,20
i-C_4	5,8	4,8	5,4	5,5	0,8	1,04	1,69	1,03	2,8	3,5	3,8	5,9	4,7	1,6	1,5	1,7	1,4	6,8
n-C_4	0,4	1,5	1,3	9,0	0,41	0,43	0,65	0,43	1,9	2,6	1,4	9,7	7,7	3,7	3,6	4,3	3,7	16,0
i-C_5	2,1	1,7	1,8	1,5	0,26	0,27	0,31	0,21	0,43	1,15	1,0	1,18	0,98	0,37	0,48	0,45	0,37	2,0
n-C_5	0,15	1,33	0,31	0,43	0,03	0,02	0,03	0,02	0,46	0,11	0,06	1,32	0,99	0,25	0,57	0,44	0,52	3,2
Cyclopentan	0,06	0,50	0,07	0,07	0,13	0,21	0,16	0,12	--	0,18	0,24	0,14	0,11	0,09	0,06	0,11	0,07	0,41
2-Methyl-pentan	0,16	0,24	0,16	0,13	0,05	0,04	0,02	0007	--	0,09	0,05	0,18	0,13	0,02	0,07	0,07	0,06	0,20
3-Methyl-pentan	0,17	0,10	0,09	0,09	0,06	0,04	0,04	0,02	--	0,11	0,11	0,07	0,06	0,02	0,03	0,07	0,03	0,15
n-C_6	0,10	0,31	0,11	0,16	0,02	--	--	0002	--	0,03	0,02	0,22	0,13	0,02	0,10	0,09	0,09	0,31
Methyl-cyclopentan	0,21	0,15	0,15	0,12	0,20	0,19	0,20	0,14	--	0,22	0,28	0,18	0,15	0,13	0,11	0,16	0,11	0,39
Cyclohexan	0,33	0,21	0,19	0,25	0,44	0,44	0,54	0,34	--	0,53	0,71	0,12	0,04	0,05	0,03	0,07	0,03	1,00
Gesamtmenge der adsorptiv gebundenen HKW nach Korrektur der GEDENK'schen Werte mit den Quotienten aus Tabelle 6, Kapitel 2.3:																		
HKW gesamt	270	650	520	950	180	210	470	330	670	960	1070	1120	1070	440	450	450	410	930
Aethan	130	390	320	420	130	150	330	230	460	700	850	620	630	230	260	240	230	300
Propan	15	140	55	290	27	32	95	65	140	140	120	250	240	120	110	110	105	270
Butan	63	60	69	120	13	15	24	15	32	57	49	123	100	44	39	48	39	180
i-C_4	60	50	60	60	10	12	20	12	30	40	40	60	50	20	15	20	15	70
n-C_4	2,6	10	9	60	2,7	2,8	4,2	2,8	12	17	9	63	50	24	24	28	24	110

Tabelle 12: Mittlere Zusammensetzung der höheren Kohlenwasserstoffe aus 14 Versuchsreihen in 10^{-3} m^3/t Kohle. Im oberen Teil der Tabelle die mit der Methode GEDENK desorbierten Restgasmengen, im unteren Teil die nach Korrektur mit den Quotienten aus Tabelle 6 abgeschätzten Gesamtmengen.

herein eingeschränkt durch die Ungenauigkeiten der Methode GEDENK.

Mit der Methode GEDENK wird nur ein Teil der HKW erfaßt; starke Streuungen der HKW-Ausbeute aus vergleichbaren Proben können deshalb neben stofflichen Einflüssen (Kapitel 2.2) vor allem auf apparative Unzulänglichkeiten zurückgeführt werden. Das wurde in Kapitel 2.3 eingehend diskutiert. Durch Mittelwertbildung jeweils mehrerer Analysen (Bezeichnung "Probenanzahl" in den Abbildungen 24, 29 und in Tabelle 12) wurden die Streuungen so weit wie möglich ausgeglichen. Diese Mittelwerte (Tabelle 12 oben) müssen mit den in Kapitel 2.3, Tabelle 6, angegebenen Quotienten multipliziert, um die Gesamtmenge der adsorbierten HKW zu berechnen (Tabelle 12 unten).

Für die Hexane und höheren Kohlenwasserstoffe können vernünftige Mengenwerte nicht angegeben werden, weil mit keiner der hier angewandten Methoden eine vollständige Desorption dieser Komponenten gelang. Überhaupt ist nach HANBABA (1967, S. 36) eine reine Desorption der HKW über Pentan schwierig, da infolge der hohen Aktivierungsenergien "die Ausgasung so gehemmt ist, daß eine Überlagerung mit der Entgasung vorliegen dürfte".

Die nach der Methode GEDENK desorbierten HKW-Mengen liegen in allen untersuchten Kohlen zwischen 0,1 und 0,3 m^3/t Kohle (Abb. 25), die Gesamtmenge der adsorbierten HKW nach der Korrektur also zwischen 0,4 und 1,0 m^3/t.

In den verschiedenen Proben aus den S t r e b e n 1U / 1 V ändern sich Menge und Zusammensetzung der HKW-Anteile kaum. Die prozentuale Zusammensetzung bleibt auch in den hangenden Begleitflözen praktisch unverändert; allerdings sind die absoluten Mengen der HKW höher als in den Proben aus dem Flöz 1, was vielleicht, ebenso wie die vergleichsweise hohen CH_4- und CO_2-Inhalte, als Beweis für den geringeren Grad der Vorausgasung in den Begleitflözen anzusehen ist: aus

dem Bauflöz ist ein Teil der CH_4-, HKW- und CO_2-Menge durch Abbaueinwirkung entwichen. Dafür spricht, daß im Streb 1d (siehe unten) die nur wenig vorausgegasten Proben $1d_{1,2,3}$ fast genau dasselbe HKW-Spektrum aufweisen wie die Proben V - XII aus dem Hangenden von Streb 1d (Abb. 29). Dagegen spricht, daß selbst im Bereich der Vorzerklüftungszone in den Flözgasen außer Äthan und Propan keine HKW nachzuweisen waren (Abb. 22); die Migration der HKW ab Butan kann also nur so geringfügig sein, daß eine spürbare Vorausgasung in den zur Verfügung stehenden Zeiträumen nicht ganz leicht vorstellbar ist.

Danach stellt sich die Frage, ob die HKW-Spektren flözspezifisch sind. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, denn schon im Streb 1d (s.u.) sind die Unterschiede zwischen den Proben I - IV und $1d_{1,2,3}$ beträchtlich; noch stärker weichen die Proben aus den Streben 1U/1V und 4D im Alsbachfeld ab, die zwar ebenso viel Äthan und Propan wie die Kohlen aus Streb 1d enthalten, aber allgemein - wie übrigens auch die hangenden Begleitflöze - sehr viel reicher an Normal-Kohlenwasserstoffen ab Butan sind. Nach Abb. 29 sind die Unterschiede zwischen Flöz 1 und Begleitflözen jeweils im Streb 1d und in den Streben 1U/1V lediglich quantitativer, die Unterschiede zwischen gleichen Flözen in den drei Streben dagegen eindeutig qualitativer Natur. Ein fazieller Wechsel könnte nach den Untersuchungen in Kapitel 2.2 so starke Streuungen, wie sie zwischen den verschiedenen Streben auftreten, nicht erklären. Nach SÜSS (1966) bestehen auch keine tiefgreifenden Faziesunterschiede zwischen 1d und 1U/1V. Trotzdem weichen die Restgasspektren stark voneinander ab.

Demnach ist die Erklärung, daß die unterschiedlichen Restgasinhalte eine Folge der Gaswanderung sind, am einleuchtendsten. Die quantitativen Streuungen zwischen Bauflöz und Hangendflözen könnten bei ursprünglich gleichartiger HKW-Zusammensetzung durch die vergleichsweise kurz dauernde Vorausgasung, die qualitativen Streuungen zwischen den Stre-

ben durch eine säkulare Migration verursacht sein, die zur Anreicherung vor allem der n-KW in den Streben 1U/1V und 4D führte (Abb. 29). Daß eine Migration auch der höheren Kohlenwasserstoffe ab Butan tatsächlich stattfindet, zeigte sich in Bohrloch 80 (Tabelle 8), das allerdings nicht im Bauflöz, sondern in den Hangendschichten und außerdem im stark durchbewegten Bereich der Bruchglocke über Streb 1d stand: in sämtlichen 10 Analysen wurden i-C_4, n-C_4 und i-C_5 nachgewiesen.

Menge und Zusammensetzung der HKW-Anteile wechseln in den verschiedenen Proben aus S t r e b 1 d stark. Fazielle Veränderungen der Kohle können in Flöz 1 Streuungen der HKW-Menge von 20 - 30 % um den Mittelwert verursachen (Abb. 25). In den Proben aus Streb 1d geht die Streuung jedoch weit über 30 % hinaus. Auch das ist vermutlich eine Folge der Vorausgasung, in deren Verlauf das ausströmende Methan nach GEDENK et al. (1964, S. 442) eine Transportwirkung auf die HKW ausübt. Es wäre plausibel, daß diese Wirkung in den gasreichen Kohlen des Strebs 1d stärker hervortritt

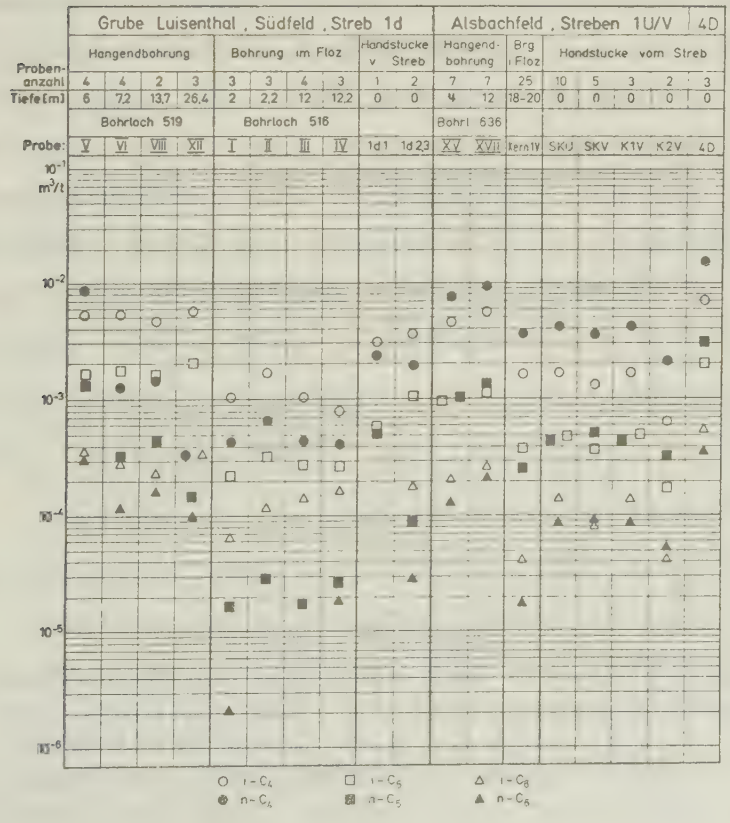

Abb. 29: Verteilung der Isomer- und Normal-Komponenten im Restgas von Kohlen aus den Streben 1d, 1U, 1V und 4D, gemessen nach der Methode GEDENK.

d.h. zu einer stärkeren "Ausspülung" der HKW durch die Vorausgasung führt, als in den gasarmen Streben 1U/1V. Zugleich würden auch Unterschiede im tektonischen Zustand bei verschiedenen Proben aus Streb 1d stärkere Streuungen der Restgasausbeute bewirken, als dies bei Proben aus den Streben 1U/1V der Fall ist. Im Folgenden werden deshalb nur die Proben $1d_{1-3}$, die von allen Proben aus dem Flöz 1 im Südfeld am geringsten vorausgegast sind, mit dem Material aus dem Flöz 1 im Alsbachfeld verglichen.

Die Proben $1d_{1-3}$ enthielten mehr HKW als die vergleichbaren Proben SKU, SKV und K2V im Alsbachfeld. Wie Tabelle 12 zeigt, gleichen sich die HKW-Inhalte der Kohlen mit zunehmender C-Zahl an. Die Mengen von Butan, Pentan und Hexan sind in den Streben 1U/1V genauso hoch wie in Streb 1d, allerdings mit unterschiedlicher Verteilung der Isomer- und Normal-Komponenten: z. B. überwiegen in Streb 1d, Südfeld, die i-Butane, in den Streben 1U/1V und 4D, Alsbachfeld, die n-Butane (Tabelle 12 und Abb. 29) +).

In den hangenden Begleitflözen von Streb 1d nehmen bei gleichbleibenden i-KW-Mengen die n-KW-Inhalte mit dem Abstand vom Flöz 1 ab (Abb. 29), die i-KW/n-KW-Quotienten wachsen also mit dem Abstand vom Flöz. Ob dafür ein Wechsel der Flözfazies oder eine selektive Migration verantwortlich ist, läßt sich aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung nicht entscheiden. Die SKV- und Kern-1V-Proben aus dem Streb 1V ließen zwar mit dem Exinit plus Resinit-Gehalt neben steigenden HKW-Mengen auch einen Anstieg der $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$-Quotienten (Abb. 17) erkennen; dieser Anstieg allein ist aber nicht effektvoll genug, um die starken Streuungen der $i\text{-}C_4/n\text{-}C_4$-Quotienten zu erklären.

Da im Bereich der Streben 1U/1V der Anteil der HKW am Rest-

+) Es sei daran erinnert, daß sich die i-KW/n-KW-Quotienten mit den Versuchsbedingungen bei der Aufbereitung ändern (Tabelle 5, S. 36). Die in Abb. 29 eingetragenen, nach der Methode GEDENK gemessenen Werte benachteiligen z.B. das i-Butan gegenüber dem n-Butan etwa im Verhältnis 1 : 2 .

Probe	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	i-C_4	n-C_4	Naphtene
$1d_1$	5200	184	32	5,5	3,1	2,4	-
$1d_{2,3}$	3600	340	30	5,9	3,7	2,2	1,10
SKU	520	104	24	5,1	1,5	3,6	0,24
SKV	650	91	23	5,1	1,4	3,7	0,16
K2V	504	55	16	3,0	0,7	2,3	0,12

Tabelle 13: Kohlenwasserstoffe im Restgas von Kohleproben aus dem Streb 1d, Südfeld, und aus den Streben 1U/1V, Alsbachfeld, in 10^{-3} m^3/t Kohle. Gemessen nach der Methode GEDENK.

gas relativ hoch ist, wurde in einigen Versuchsreihen untersucht, welche Konzentrationen die HKW in den Gasen erreichen können, die beim Abbau durch das Schrämen und Brechen der Kohle freigesetzt werden. Dazu wurde das Ausgasungsverhalten von Handstücken, von grobkörnigem Bohrklein und von Kohlematerial, das bei Raumtemperatur im Mörser fein zermahlen wurde (vgl.2. Versuchsreihe), gemessen. Das im Autoklaven aus den Handstücken und dem Bohrklein desorbierte Gas wird im Anschluß an COLOMBO et al. (1968) als "freies Gas" bezeichnet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14.

Im freien Gas der Handstücke kommen KW-Gemische mit 6 - 8 % HKW, im freien Gas des Bohrkleins sogar mit 10 % HKW vor. Beim Zermahlen im GEDENK'schen Mörser entstehen in offener Luftatmosphäre bei Raumtemperatur KW-Gase mit 12 - 14 % HKW.

Diese Beispiele zeigen, daß unter ungünstigen Umständen in den Kohlen des Alsbachfeldes - z. B. im Haufwerk mit hohem Anteil an Kohlegrus, das einige Tage liegenbleibt - Kohlenwasserstoffgase mit mehr als 10 % HKW entstehen können. Kommt es zu einer Fraktionierung der Komponenten, so könnten örtlich noch höhere HKW-Konzentrationen auftreten. Kohlenwasserstoffgase mit so hohen HKW-Konzentrationen haben geringere Zündtmperaturen als reine Methan-Luft-Gemische

	Alsbachfeld			Südfeld
	freies Gas		Restgas Methode GEDENK bei Raumtemperatur	freies Gas
Probematerial	Handstücke	Bohrklein	Handstücke	Kerne
Streb	1V	1V	1U	1d
Bezeichnung	SKV	Kern 1V	SKU	VI, VIII, XII
Lagerungsdauer (Tage)	7-13	9	14-20	1-2
HKW-Menge in 10^{-3} m^3/t Kohle	3-7	11	30-40	0,6-2,0
HKW in Vol% der desorbierten KW-Fraktion	6-8	10	12-14	0,5-1,0
HKW in Vol% der in der Kohle adsorbierten HKW-Menge	1-2	2,5	7-9	0,2-0,4

Tabelle 14: Unter atmosphärischen Bedingungen ohne Temperatureinwirkung desorbierte HKW-Gase.

(DREKOPF, 1953). Der Ausgasungsverlauf von Äthan und Propan bei Raumtemperatur im Autoklaven ist in Abb. 19 dargestellt.

3.43 Inertgase

Die untersuchten Kohlen enthalten erhebliche Mengen an CO_2 und N_2, die - wie Abb. 26 und 28 zeigen - einer gesetzmäßigen Ausgasung unterworfen sind.

Das CO_2 verhält sich generell ähnlich wie das Methan; sein Partialdruck gegen die Luft ist groß, deshalb wird ständig CO_2 desorbiert. In sämtlichen Serienanalysen nahm der CO_2-Inhalt der Kohlen mit der Lagerungsdauer stetig ab. Entsprechend wurden in Feldern mit ursprünglich homogenem Gasinhalt aus Kohleproben, die zum Zeitpunkt der Probenahme nur wenig von der Vorausgasung betroffen waren, höhere CO_2-

Mengen gemessen als aus stärker vorausgegasten Proben.

Der CO_2-Inhalt indiziert also ebenso wie der Methaninhalt recht empfindlich den Vorausgasungsgrad der Kohlen (Abb.25). So wurden in den hangenden Begleitflözen größere CO_2-Mengen als an der Strebfront und an dieser höhere CO_2-Mengen als am Streckenstoß (Proben I, II und K1V) gefunden. In jedem Fall enthielten die Proben aus Streb 1d erheblich mehr CO_2 als vergleichbare Proben aus den Streben 1U/1V und 4D.

Die angegebenen CO_2-Mengen sind gemessen nach der Methode GEDENK, die nur etwa 60 - 70 % der Gesamtmenge des adsorbierten CO_2 erfaßt (Kapitel 2.3, Tabelle 6). Entsprechend sind die angegebenen Werte zu korrigieren.

Die N_2-Ausbeute ist - wie in Kapitel 2.14 erläutert - abhängig von der Aufbereitungsmethode der Kohleproben. Deshalb sind die angegebenen N_2-Werte sehr ungenau. Dennoch lassen die Zahlen bei einem Vergleich der verschiedenen Proben eine Ausgasungstendenz und generell höhere N_2-Inhalte im Alsbachfeld als im Südfeld erkennen.

Je nach dem Partialdruckgefälle kann der Stickstoff aus der Luft in die Kohle oder umgekehrt aus der Kohle in die Luft diffundieren [+]. Offenbar stellt sich zwischen dem N_2-Gehalt der Kohle und dem Luftstickstoff ein Gleichgewicht ein, das bei etwa 0,4 - 0,6 m^3 N_2/t Kohle liegt (Kapitel 3.21 und 3.31). Deshalb nehmen die N_2-Mengen in den Kohlen des Alsbachfeldes, die einen ursprünglichen N_2-Gehalt von 0,8 - 1,0 m^3/t Kohle aufweisen, mit der Lagerungsdauer ab (Abb. 26 - 28 und Tafeln II und III im Tabellenanhang). In den Kohlen aus dem Südfeld dagegen, die im Unverritzten 0,1 - 0,2 m^3 N_2/t Kohle enthalten, nimmt die N_2-Ausbeute mit der Zeit zu. Diese Tendenz läßt Abb. 30 trotz starker Streuungen der Einzelwerte, die vermutlich auf unvollständige Desorption infolge apparativer Unzulänglichkeiten (Kapitel 2.14) zurückzuführen sind, deutlich erkennen. Dargestellt sind die ge-

---

+) Vgl. GEBERT et al. 1964 und 1966, die zwischen syngenetischem und aus den Grubenwettern bzw. der Atmosphäre eingewandertem Stickstoff unterscheiden.

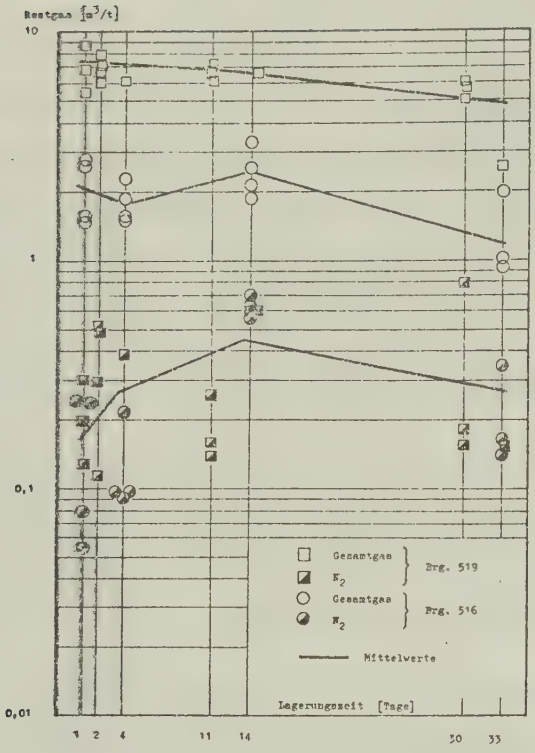

Abb. 30: Gesamte Restgasausbeute und N_2-Menge aus Kohlekernen der Bohrung 516 (Flöz 1, Kopfstrecke 1d) und 519 (hangende Begleitflöze, Fußstrecke 1d), gemessen nach der Methode GEDENK, als Funktion der Lagerungszeit.

samten nach der Methode GEDENK desorbierten Restgasmengen und die N_2-Mengen aus den Proben I - IV (Brg. 516 im Flöz 1, Kopfstrecke 1d) und aus den Proben V, VI, VIII, XII (Brg. 519 aus den hangenden Begleitflözen, Fußstrecke 1d) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit im ersten Monat nach der Probenahme.

Entsprechend verringern sich die CO_2/N_2-Quotienten mit zunehmendem Ausgasungsgrad im untersuchten Bereich des Südfeldes von 9,0 (Probe XII) auf 2,9 (Proben I, II) und in den Proben aus dem Alsbachfeld von 0,60 (Probe XV) auf 0,17 (Probe K1V; vgl. Abb. 25). In Streb 1d sind die Quotienten stets >1, in den Streben 1U/1V und 4D<1. Gering vorausgegaste Proben enthalten im Südfeld etwa das 3fache der CO_2-Menge, aber nur 1/4 der N_2-Menge vergleichbarer Kohlen aus dem untersuchten Bereich des Alsbachfeldes.

3.5 Deutung der Meßergebnisse

Die untersuchten Kohlen aus dem Flöz 1 im Südfeld und im Alsbachfeld unterscheiden sich in ihrem Inkohlungsgrad nur unerheblich voneinander und sind - gemittelt über das ganze Flözprofil - ihrer kohlepetrographischen Zusammensetzung

nach gleich (DAMBERGER 1966, SÜSS 1967). Demnach müssen die Kohlen bei ihrer Inkohlung auch gleichartige Inkohlungsgase abgespalten haben. Wenn in den beiden Feldern unterschiedliche Gasinhalte gefunden werden, so kann das nur eine sekundäre, durch Migration der Inkohlungsgase bedingte Erscheinung sein, und nicht etwa eine Folge primärer Unterschiede des pflanzlichen Ausgasungsmaterials vor der Inkohlung.

In den voraufgegangenen Kapiteln wurde beschrieben, daß die Restgase aus den Streben 1U/1V geringere CH_4- und CO_2-Mengen, aber größere N_2- und n-KW-Mengen enthielten als die Proben aus Streb 1d (Abb. 24, 25, 26). Da die Streben sich in tektonisch sehr unterschiedlichen Positionen befinden-- 1d nahe der Kulmination der Klarenthaler Kuppe, 1U/1V in der Depression zwischen Klarenthaler Kuppe und Alsbachfeld (Abb. 21 und 31) - liegt es auf der Hand, ihre tektonische Vorgeschichte für die unterschiedlichen Gasinhalte verantwortlich zu machen.

Nach DAMBERGER, KNEUPER & TEICHMÜLLER (1964, S. 216) war auf dem Scheitel des Saarbrücker Hauptsattels die Inkohlung und damit die Entstehung von Inkohlungsgasen spätestens an der Grenze vom Unterrotliegenden zum Oberrotliegenden abgeschlossen. Zu dieser Zeit waren die tektonischen Strukturen im Untersuchungsbereich durch die örtlich verschiedene Vertikalbewegung der Absenkung bereits angelegt (LUCIUS 1937, KNEUPER 1964, DAMBERGER 1966). An der Westfal/Stefan-Grenze ist nach neueren Untersuchungen

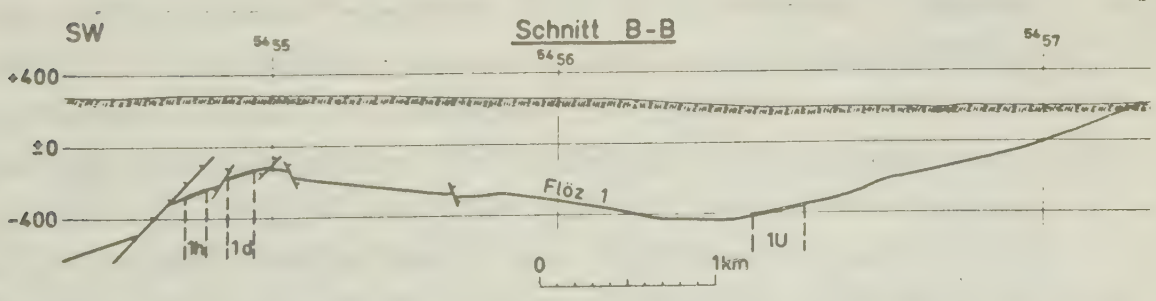

Abb. 31: Die Lage von Flöz 1 im Bereich des Südfeldes und des Alsbachfeldes der Grube Luisenthal.

von GERMER, KNEUPER & WAGNER (1968) eine beträchtliche Schichtlücke zu vermuten. Möglicherweise ist es bereits in dieser Zeit zu einer ersten Ausgasung der allerdings noch nicht weit inkohlten Westfal-Flöze gekommen. Sicherlich aber hat im Oberrotliegenden das Flöz 1 im ausstreichenden Alsbachsattel in Berührung mit der Atmosphäre gestanden. Rotliegendsedimentation und ebenso Unterer Buntsandstein sind im Untersuchungsbereich nicht nachzuweisen; der Mittlere Buntsandstein lagert auf dem Grenzletten, einem fossilen Boden über dem gefalteten Oberkarbon.

In der Zeit vom Oberrotliegenden bis zum Mittleren Buntsandstein also konnten im Alsbachfeld CH_4 und CO_2 ungehindert ausgasen, N_2 nur, soweit es der Partialdruck gegen die Luft erlaubte. Wahrscheinlich ist sogar N_2 aus der Luft eingewandert; Abb. 30 zeigt am Beispiel von Kohlen aus Streb 1d, daß dies grundsätzlich möglich ist.

Zu einer vollständigen Ausgasung aber wird es kaum gekommen sein, denn dann hätten auch die HKW auswandern müssen; zumindest ein großer Teil der adsorbierten Äthan- und Propan-Mengen, welche, wie die Messungen in Kapitel 3.1 zeigten, spürbar im migrierenden Flözgas vertreten sind (Abb. 22). Es wäre aber ein merkwürdiger Zufall, wenn das Resultat einer restlosen Ausgasung und eventuellen Wiederauffüllung durch migrierende Gase (siehe unten) ein HKW-Spektrum wäre, das dem in Streb 1d so ähnlich ist, wie das die Abbildungen 24 und 29 zeigen. Unterschiede sind nur in den n-KW-Anteilen zu erkennen. Diese werden später diskutiert.

Die Ausgasung wurde beendet durch die in der Trias einsetzende Sedimentation, die zu einer Bedeckung des gesamten Untersuchungsraumes mit Mittlerem Buntsandstein führte. Von jetzt an füllten aus tieferen Stockwerken aufsteigende Inkohlungsgase das Alsbachfeld, in dem während der Ausgasungsperiode N_2 und HKW angereichert wurden, auf. Der N_2-Partialdruck im Flözgas ist allerdings so hoch - im unverritzten Flöz besteht das Gas zu mindestens 25 % aus N_2;

das wäre bei dem in 1U/1V herrschenden Gasdruck von 8 at (freundliche Mitteilung von RÜCKEL) ein N_2-Partialdruck von 2 at -, daß die großen N_2-Mengen durch eingewanderten Luftstickstoff allein kaum erklärt werden können, auch dann nicht, wenn nach dem Einwandern des Luftstickstoffs eine Verringerung des Porenvolumens im Flöz durch den Überlagerungsdruck der triassischen Sedimente angenommen wird. Deshalb ist zu vermuten, daß die aufsteigenden Gase N_2-reich sind.

Tatsächlich enthalten die Proben aus dem Streb 4D, der 80 m unter den Streben 1U/1V liegt (Abb. 21), etwa dreimal soviel N_2 wie vergleichbare Proben aus dem Streb 1d (Abb. 25). In der Tiefbohrung Saar I nimmt der N_2-Anteil mit wachsender Teufe von etwa 5 % im Bereich von Flöz 1 stetig auf 80 % im untersten Bereich des darunter liegenden 2400 m mächtigen oberkarbonischen Schichtpakets zu (freundliche Mitteilung von REHKOPF).

Zu dieser Hypothese einer Auffüllung des Alsbachfeldes mit aufsteigenden Inkohlungsgasen paßt der hohe n-KW-Anteil in den Restgasen aus 1U/1V und 4D. Denn ebenso wie die N_2-Anteile nehmen mit der Teufe auch die n-KW-Anteile stark zu, und es ist klar, daß die i-KW bei der Migration benachteiligt sind. Das ist theoretisch zu erwarten (die Aktivierungsenergien sind größer und damit die Diffusionskoeffizienten kleiner, Kapitel 1.42 und 1.43) und hat sich auch in den Vorversuchen bestätigt (vgl. Kapitel 2.14).

Im Bereich von Flöz 1 ist ein Überwiegen des n-C_4 gegenüber dem i-C_4 festzustellen. Bis ins untere Westfal und ins (fragliche) Westfal A, B ist das n-C_4/i-C_4-Verhältnis auf 5 - 6 (n-C_5/i-C_5 = 3 : 1 bis 10 : 1) angestiegen und steigt in den 400 m mächtigen Schichten darunter (1400 bis 1800 m unter Flöz 1) sogar bis auf 925! In dieser Schichtfolge geht der Methananteil von 98 % (bezogen auf N_2- und CO_2-freies Restgas) auf 3,2 % zurück. Äthan und Propan und i-Butan sind teilweise nur in Spuren nachzuweisen, n-Butan

aber nimmt von zunächst 29 auf 93 % zu. In den darunter liegenden Schichten bis zum Grundgebirge nimmt der Kohlenwasserstoffanteil am Restgas auf 1 - 30 % ab(davon 98 - 99 % Methan, der Rest verteilt sich auf die HKW-Komponenten mit Konzentrationen von weniger als je 0,5 %), der N_2-Anteil steigt auf 50 - 80 %, CO_2 liegt zwischen 15 und 44 %.

Damit wären die extrem hohen N_2- und n-KW-Gehalte im Alsbachfeld als Folge einer intensiven Migration von Inkohlungsgasen ebenso zu erklären wie die im Vergleich zu Streb 1d geringen CH_4- und CO_2-Inhalte der Kohle: in der Klarenthaler Kuppe, über der 400 m Geisheck-Schichten (Westfal D) liegen und die stets ein potentieller Gasspeicher gewesen ist, wurde von Anfang an das Gas gestaut (heutiger Gasdruck 50 - 60 at; GIESEL, HÜCKEL, KNEUPER & MÜLLER 1968). Der Gasdruck verhinderte das Eindringen von migrierenden Inkohlungsgasen. Deshalb ist das in der Klarenthaler Kuppe gespeicherte Gas autochthon als ein fossiles Inkohlungsgas aus einer früheren Inkohlungsphase anzunehmen. Im Gegensatz dazu gaste der Alsbachsattel im Oberrotliegenden aus, wurde nach dem als Folge der Buntsandsteinsedimentation eingetretenen Ausgasungsstopp wieder aufgefüllt und befindet sich heute nach Erosion der Buntsandsteinbedeckung vielleicht in einer erneuten Ausgasungsphase (Dissertation BRANDL, in Vorbereitung).

Nicht leicht fällt die Deutung der Abhängigkeit adsorptiv gebundener HKW vom Exinit plus Resinit-Gehalt der Kohlen (Abb. 16). Denn wie die Flözgasmessungen (Kapitel 3.1, Abb. 22) gezeigt haben, sind Äthan und Propan, die etwa 95 % der hier als HKW bezeichneten Gasmenge ausmachen, von beträchtlicher Mobilität. Sie sollten sich also in geologischen Zeiträumen gleichmäßig im Flöz verteilen können. Wenn trotzdem HKW-Anreicherungen in jenen Mazeralen gefunden werden, die bevorzugt HKW produzierten, ist das nur zu erklären

- entweder durch ein erhöhtes HKW-Adsorptionsvermögen dieser

Mazerale, was logischerweise im Verlauf der oben diskutierten Ausgasung zu einer bevorzugten Desorption der HKW aus den übrigen Mazeralen bzw. - im Fall zugewanderter HKW - zu einer bevorzugten Adsorption in den Exiniten und Resiniten geführt hätte. Dies wäre zwar denkbar, ein experimenteller Beweis fehlt jedoch;

- oder durch ein Fortwirken der Inkohlung, d.h. durch eine noch anhaltende Produktion von HKW, die schneller abgespalten werden als sie sich in der Kohle verteilen können. Da aber nach DAMBERGER et al. (1964) zur Zeit der fiktiven Ausgasung (Oberrotliegend) im Flöz 1 die Inkohlung bereits abgeschlossen war, ist mit einer Neuentstehung von HKW nach dem Oberrotliegenden nicht mehr zu rechnen.

Zusammenfassung: Die heutige Gasverteilung im Flöz 1 des Grubenbereichs Luisenthal ist nur als Folge einer intensiven Migration der Inkohlungsgase zu deuten. Insbesondere die hohen N_2- und n-KW-Anteile in den Streben 1U/1V sind ein Beweis für die Wechselwirkung von Ausgasung und Wiederauffüllung durch migrierende Gase. Eine primäre Differenzierung durch Faziesunterschiede ist schwer vorstellbar, weil die Kohlen im Flöz 1 der Grube Luisenthal keinen gravierenden Wechsel in ihrer kohlepetrographischen Zusammensetzung oder ihrem Inkohlungsgrad erkennen lassen. Vielmehr stellt die Klarenthaler Kuppe einen Gasspeicher dar, der angefüllt ist mit überwiegend in einer frühen Inkohlungsphase abgespaltenem Gas. Der hohe Gasdruck verhinderte ein Einwandern reiferer Inkohlungsgase.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist im Alsbachsattel folgender Mechanismus anzunehmen:

erste Ausgasungserscheinungen an der Grenze Westfal D/ Stefan (Schichtlücke nach GERMER et al. 1968),

Ende der Inkohlung an der Grenze Unterrotliegend/ Oberrotliegend (nach DAMBERGER et al. 1964),

teilweise Ausgasung im Oberrotliegenden und Unteren Bunt-

sandstein (Landoberfläche ist durch den Grenzlettenhorizont an der Basis des Mittleren Buntsandstein angedeutet),

Wiederauffüllung durch aufsteigende Inkohlungsgase mit hohen N_2- und n-KW-Anteilen vom Mittleren Buntsandstein an,

erneute Ausgasung seit der Abtragung des Deckgebirges im Tertiär.

Die Gaszusammensetzung in Streb 1d dürfte deshalb durch Ausgasung und Migration weniger überprügt sein als die Gaszusammensetzung in den Streben 1U/1V, man hat generell im Südfeld mit ursprünglicheren Gasen zu rechnen als im Alsbachfeld.

4 TABELLENANHANG

In den folgenden Tabellen sind sämtliche Analysen zusammengestellt. Die Herkunft der Proben ist mit Hilfe der Probennummern aus Abb. 21 ersichtlich. Die Menge - teils auf rohe Kohle (Kohle), teils auf aschefreie Kohle (Reinkohle = RK) bezogen - sind in ml/kg angegeben. Das entspricht 10^{-3} m^3/t Kohle.

Als "freies Gas" wird das in Autoklaven desorbierte Gas bezeichnet; "Restgas" ist das zum Zeitpunkt der Aufbereitung noch in der Kohle adsorptiv gebundene Gas.

Für CH_4, CO_2 und N_2 sind keine Mittelwerte angegeben. Das wäre nicht sinnvoll, weil diese Komponenten rasch ausgasen, die Versuchsreihen sich aber jeweils über längere Zeiträume erstreckten.

Es handelt sich bei dem untersuchten Material um Kernproben aus den Bohrungen 516 (Ia und Ib), 519 (Ib und Ic), 636 (IIa) und Kern 1V (IIIb und III c), sowie um Proben von der Strebfront: $1d_{1-3}$ (Ic), SKU (IIb), SKV (IIc) und K1V/K2V (IIc).

IIIa enthält Aschebestimmungen, Bestimmungen der Flüchtigen Bestandteile waf und Mazeralanalysen von 19 Proben aus dem Streb 1V.

Tafel I

Bohrung 516: Kernproben, 2 m (I, II) und 12 m (III, IV) tief aus dem Flöz 1, von der 4 Monate alten Kopfstrecke in Streb 1d gebohrt; Probenahme am 21. 1. 1966.

Bohrung 519: Kernproben 6 m (V), 7,2 m (VI), 13,7 m (VII) und 26,4 m (XII) aus den hangenden Begleitflözen A, B, C und G, von der 4 Monate alten Fußstrecke in Streb 1d gebohrt; Probenahme am 31. 1. 1966 (V, VI) und am 2. 2. 1966 (VIII, XII).

$1d_{1,2,3}$: Proben von der frisch geschrämten ($1d_1$) und von der 16 Stunden alten Strebfront ($1d_{2,3}$) in Streb 1d; Probenahme am 3. 2. 1967 ($1d_1$) und am 14. 6. 1967 ($1d_{2,3}$).

Tafel II

Bohrung 636: Kernproben 4 m (XV) und 12 m (XVII) tief aus hangenden Begleitflözen von Flöz 1; von der frisch aufgefahrenen Fußstrecke in Streb 1U gebohrt; Probenahme am 14. 4. 1966 (XV) und 22. 4. 1966 (XVII).

SKU: Proben von der frisch aufgehauenen Kopfstrecke in Streb 1U; Probenahme am 14. 4. 1966.

SKV: Proben von der frisch geschrämten Strebfront in Streb 1V, nahe der Entnahmestellen der Proben K2V und Kern 1V; Probenahme am 10. 5. 1967, Lage der Proben im Flözprofil siehe Abb. 15, S. 37.

K1V: Proben von der 4 m östlich eines 15 Monate alten Aufhauens vorgerichteten Strebfront in Streb 1V. Probenahme am 13. 3. 1967.

K2V: Proben von der frisch geschrämten Strebfront im Streb 1V; Probenahme am 13. 5. 1967, etwa 20 m östlich der Proben K1V, nahe der Entnahmestelle der SKV-Proben und der Kern 1V-Proben (Tafel III).

Tafel III

Aschegehalte, Flüchtige Bestandteile (waf) und Mazeralanalysen einiger Proben aus dem Kern 1V und den SKV-Proben.

Kern 1V: Kernproben 18 - 20 m tief aus der vorgerichteten Strebfront in Streb 1V (vgl. Tafel II) mit Angabe der durchschnittlichen Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert; Probenahme am 13. 3. 1967.

Tafel I

	Bohrung 516															
	freies Gas	Restgas					Restgas					freies Gas	Restgas				
Proben-Nr.	I_0	I_1	I_2	I_3	I_4	Mittelwerte I_{1-3}	II_1	II_2	II_3	II_4	Mittelwerte II_{1-3}	III_0	III_1	III_2	III_3	III_4	Mittelwerte III_{1-4}
Analyse	21.1.1966		24.1.	3.2.	23.2.		21.1.	24.1.	3.2.	23.2.		21.1.	22.1.	25.1.	4.2.	24.2.	
Gesamtgasmenge (ml/kg Kohle)	27,4	1522	1516	1874	1028	--	1463	1494	2154	932	--	80	2604	2205	3327	2031	--
Methan	7,7	854	808	735	755	--	792	790	930	497	--	36,7	1900	1520	2180	1515	--
Äthan	0,26	78,5	94,1	99	24,2	90,6	100	117	175	28,2	131	2,5	48,3	48,1	67,2	75,2	52,7
Propan	0,008	11,6	13,3	16,5	11,7	13,8	17,6	19,9	25	8,9	20,8	0,056	6,0	5,5	9,0	8,1	7,2
i-Butan	--	0,822	0,985	1,290	0,895	1,032	1,430	1,640	2,002	1,400	1,691	Spuren	0,780	0,618	1,560	1,160	1,035
n-Butan	--	0,350	0,409	0,525	0,411	0,428	0,527	0,613	0,819	0,615	0,653	--	0,417	0,353	0,499	0,476	0,434
i-Pentan	--	0,183	0,197	0,262	0,164	0,214	0,292	0,194	0,452	0,336	0,313	--	0,234	0,172	0,333	0,385	0,266
n-Pentan	--	0,012	0,010	0,026	0,024	0,016	0,019	0,011	0,054	0,029	0,028	--	0,026	0,011	0,017	0,014	0,017
i-Hexan	--	0,092	0,030	0,068	0,046	0,063	0,117	0,057	0,164	0,116	0,113	--	0,125	0,068	0,166	0,191	0,139
n-Hexan	--	--	--	--	0,002	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Naphtene	--	0,796	0,638	0,684	0,530	0,706	1,006	0,760	1,181	0,932	0,982	--	0,934	0,775	1,092	1,606	1,102
HKW gesamt	0,27	92	109	118	38	106	120	139	203	40	154	2,56	56	55	79	86	69
CO_2	4,36	540	504	392	106	--	473	463	446	38	--	10,9	593	527	327	254	--
N_2	13,99	237	94	628	140	--	77	98	575	357	--	29,9	55	101	738	174	--

I a

Bohrung 516			
Restgas			
IV_1	IV_2	IV_3	Mittelwerte IV_{1-3}
22.1.66	25.1.	4.2.	
2641	1839	2549	--
1872	1294	1607	--
51,5	57,9	33,4	47,6
6,6	6,4	4,8	6,0
0,846	0,919	0,612	0,792
0,476	0,368	0,382	0,409
0,291	0,239	0,255	0,262
0,032	0,011	0,036	0,026
0,219	0,088	0,171	0,160
--	--	0,018	--
1,277	0,957	0,887	1,040
60	66	40	55
469	258	297	--
241	218	605	--

	Bohrung 519									
	Restgas					freies Gas	Restgas				
Proben-Nr.	V_1	V_2	V_3	V_4	Mittelwerte V_{1-4}	VI_0	VI_1	VI_2	VI_3	VI_4	Mittelwerte VI_{1-4}
Analyse	1.2.66	2.2.	11.2.	3.3.		1.2.	1.2.	2.2.	11.2.	3.3.	
Gesamtgasmenge (ml/kg Kohle)	5500	6647	6663	5661	--	341	6464	6628	6893	6011	--
Methan	4550	5120	5592	4950	--	271	5410	5362	6001	4760	--
Äthan	151,2	174,8	167	179	168	1,74	110	120	140,6	136	138
Propan	58,8	59,1	62,2	81	65,3	0,10	4,5	10,6	13,1	12,6	12,8
i-Butan	5,44	4,72	5,00	6,80	5,49	Spuren	3,17	3,58	4,82	6,01	5,40
n-Butan	8,25	9,95	8,66	9,06	8,98	Spuren	1,49	1,13	1,45	0,96	1,26
i-Pentan	1,76	1,40	1,53	2,16	1,71	Spuren	0,905	1,26	1,65	1,86	1,75
n-Pentan	1,37	1,60	1,20	1,13	1,33	--	0,079	0,576	0,530	0,277	0,308
i-Hexan	0,344	0,306	0,344	0,447	0,360	--	0,052	0,146	0,310	0,261	0,256
n-Hexan	0,330	0,259	0,265	0,370	0,306	--	--	--	0,145	0,102	0,114
Naphtene	0,366	0,392	0,573	1,000	0,583	--	0,007	0,769	0,382	0,553	0,418
HKW gesamt	228	232	246	280	246	4,9	121	138	163	158	161
CO_2	598	755	570	285	--	31,2	743	655	586	286	--
N_2	128	514	257	155	--	36,9	197	467	139	805	--

I b

Bohrung 519											
freies Gas	Restgas					freies Gas	Restgas				
$VIII_0$	$VIII_1$	$VIII_2$	$VIII_3$	$VIII_4$	Mittelwerte $VIII_{3-4}$	XII_0	XII_1	XII_2	XII_3	XII_4	Mittelwerte XII_{1-3}
7.2.1966		4.2.	13.2.	5.3.		16.2.	16.2.	18.2.	26.2.	20.3.	
162	8611	7742	5940	4970	--	355	6122	6123	6575	2555	--
132	7120	6380	5090	4390	--	285	4920	4770	5370	2103	--
0,92	161	153	159	153	157	0,57	49,3	49,6	51,1	39,2	50,0
0,08	10,3	10,7	27,3	35,3	31,3	--	3,1	3,9	3,6	2,2	3,5
0,007	1,38	1,55	4,63	4,97	4,80	--	5,57	6,74	5,13	3,86	5,81
0,001	0,26	0,40	1,07	1,89	1,48	--	0,288	0,355	0,493	0,283	0,345
--	0,36	0,48	1,44	1,54	1,49	--	2,140	2,330	1,780	1,360	2,083
--	0,069	0,139	0,267	0,595	0,431	--	0,098	0,093	0,250	0,412	0,147
--	--	--	0,177	0,285	0,232	--	0,352	0,345	0,337	0,232	0,345
--	--	--	0,125	0,199	0,162	--	0,110	0,074	0,112	0,031	0,099
--	--	--	0,498	0,764	0,631	--	1,542	1,175	1,574	0,826	1,430
1,0	173	166	194	198	196	0,57	61	63	64	45	67
19,9	1029	905	495	206	--	25,4	1031	898	553	261	--
9,2	300	294	160	181	--	36,0	114	392	602	158	--
	n.b.						n.b.				

	Restgas		
Proben-Nr.	Id_1	Id_2	Id_3
Analyse	8.2.67	20.6.	20.6.
Gesamtgasmenge (ml/kg Kohle)	5971	4099	5054
Methan	5190	2883	3616
Äthan	184	278	340
Propan	31,6	31,2	25,8
i-Butan	2,8	3,52	3,84
n-Butan	1,65	2,58	1,36
i-Pentan	0,43	1,15	1,01
n-Pentan	0,46	0,11	0,24
i-Hexan	--	0,136	0,158
n-Hexan	--	0,032	0,023
Naphtene	--	0,930	1,230
HKW gesamt	221	315	374
CO_2	7,4	13,6	15,0
N_2	2,0	8,0	8,1
Aschegehalt %	n.b.	1,9	5,6

I c

Tafel II

Proben-Nr.	XV_1	XV_2	XV_3	XV_4	XV_5	XV_6	XV_7	Mittelwerte XV_{1-7}	$XVII_1$	$XVII_2$	$XVII_3$	$XVII_4$	$XVII_5$	$XVII_6$	$XVII_7$	Mittelwerte $XVII_{1-7}$
Analyse	17.5.67	20.5.	23.5.	26.5.	29.5.	1.6.	4.6.		17.5.67	20.5.	23.5.	26.5.	29.5.	1.6.	4.6.	
Gesamtgasmenge (ml/kg Kohle)	2603	2614	1856	2123	2176	2115	1544	--	2179	1993	1929	1291	1370	1296	1132	--
Methan	1422	1449	960	1101	1129	1140	168	--	985	966	841	600	670	593	456	--
Äthan	253	270	220	246	258	276	234	250	267	283	220	250	229	261	222	247
Propan	53,4	54,8	43	44,6	48,5	65,8	62,5	53,2	49,5	57,4	82,4	61,1	50,0	37,4	47,5	55
i-Butan	4,43	4,44	3,34	4,03	4,35	5,92	6,34	4,69	5,23	6,98	8,87	5,68	5,34	3,76	5,55	5,92
n-Butan	7,29	7,84	5,95	6,38	6,95	9,30	10,30	7,72	8,28	11,30	15,20	9,95	8,22	6,35	8,27	9,65
i-Pentan	0,89	0,97	0,74	0,79	0,87	1,23	1,37	0,980	1,03	1,56	1,93	1,14	0,95	0,70	1,05	1,18
n-Pentan	0,86	1,07	0,82	0,74	0,85	1,25	1,36	0,993	1,05	1,72	2,31	1,29	0,99	0,79	1,07	1,32
i-Hexan	0,151	0,191	0,126	0,130	0,181	0,300	0,343	0,204	0,168	0,425	0,457	0,215	0,179	0,173	0,223	0,263
n-Hexan	0,094	0,128	0,097	0,072	0,102	0,199	0,200	0,127	0,135	0,339	0,405	0,194	0,130	0,123	0,181	0,215
n-Heptan	--	--	--	0,016	0,087	0,021	0,029	0,038	0,033	0,034	0,149	0,064	0,053	0,013	0,028	0,053
Naphtene	0,175	0,277	0,208	0,207	0,303	0,577	0,610	0,327	0,299	0,855	0,966	0,482	0,460	0,380	0,526	0,597
KKW gesamt	320	340	275	303	320	361	318	320	333	369	333	330	296	311	287	323
CO_2	337	278	243	265	247	198	142	--	280	274	212	153	135	118	110	--
N_2	523	546	380	453	480	414	398	--	559	391	542	168	270	274	251	--

II a

	Restgas														
Proben-Nr.	SKU_1	SKU_2	SKU_3	SKU_4	SKU_5	SKU_6	SKU_7	SKU_8	SKU_9	SKU_{10}	Mittelwerte SKU_{1-10}	SKU_1	SKU_6	SKU_{13}	Mittelwerte $SKU_{1,6,13}$
Analyse	29.4.66	30.4.	28.4.	2.5.	3.5.	2.5.	30.4.	28.4.	3.5.	29.4.		12.11.1966			
Gesamtgasmenge (ml/kg Kohle)	1676	876	1509	831	1136	1294	1191	1265	932	1536	--	555	788	720	--
Methan	437	320	364	300	384	470	413	235	362	524	--	98,2	151	216	--
Äthan	102	81	107	99	120	120	103	70	105	136	104	70,7	75,6	83	77
Propan	25	19	22	23	28	30	26	16,6	25	35	25	23,6	17,1	25	22
i-Butan	1,54	1,14	1,22	1,41	1,36	1,81	1,43	0,94	1,49	2,15	1,45	0,15	0,16	0,30	0,20
n-Butan	3,52	2,63	2,72	2,99	3,74	4,53	4,29	2,40	3,64	5,22	3,57	0,72	0,75	0,96	0,82
i-Pentan	0,49	0,36	0,39	0,44	0,48	0,56	0,50	0,36	0,49	0,72	0,48	--	--	--	--
n-Pentan	0,59	0,42	0,45	0,50	0,53	0,66	0,66	0,47	0,56	0,83	0,57	--	--	--	--
i-Hexan	0,143	0,114	0,094	0,096	0,114	0,091	0,120	0,084	0,096	0,166	0,112	--	--	--	--
n-Hexan	0,092	0,078	0,069	0,083	0,114	0,122	0,143	0,071	0,103	0,154	0,103	--	--	--	--
Naphtene	0,327	0,183	0,165	0,179	0,254	0,183	0,449	0,102	0,193	0,330	0,237	--	--	--	--
KKW gesamt	133	104	134	126	154	158	136	91	136	180	136	95	94	109	100
CO_2	222	135	150	94	135	191	169	92	111	224	--	66,9	43,5	43,3	--
N_2	885	325	870	310	463	475	473	846	323	588	--	294,5	500	350	--

II b

	Restgas										
Proben-Nr.	SKV_1	SKV_2	SKV_3	SKV_4	SKV_5	SKV_6	SKV_8	SKV_9	SKV_{10}	Mittelwerte SKV_{1-5}	
Analyse	17.5.67	22.5.	19.5.	23.5.	18.5.	10.5.	11.5.	18.5.	19.5.		
Gesamtgasmenge (ml/kg AK)	2161	2134	1730	2347	1438	2005	1243	2330	1261	--	
Methan	647	614	531	567	495	683	386	481	237	--	
Äthan	106	95	81	99	75	80	69	90	43	91	
Propan	27,6	24,6	16,0	27,2	17,9	18,3	13,8	18,2	9,0	22,7	
i-Butan	1,98	1,36	0,82	1,59	1,06	0,92	0,74	0,87	0,41	1,36	
n-Butan	4,92	3,86	2,47	4,11	3,10	2,39	1,96	2,34	1,18	3,69	
i-Pentan	0,55	0,36	0,21	0,44	0,29	0,22	0,15	0,18	0,08	0,37	
n-Pentan	0,76	0,54	0,31	0,60	0,40	0,18	0,082	0,081	0,042	0,52	
i-Hexan	0,141	0,086	0,027	0,084	0,070	0,024	--	--	--	0,082	
n-Hexan	0,150	0,089	0,052	0,100	0,063	0,020	--	--	--	0,091	
Naphtene	0,240	0,210	0,090	0,121	0,153	0,116	0,082	0,132	0,034	0,163	
KKW gesamt	142	126	101	133	98	102	86	112	54	120	
CO_2	354	349	354	411	319	381	253	301	142	--	
N_2	1015	1051	743	1237	526	839	513	1435	828	--	
Aschegehalt %	6,4	5,0	3,8	13,0	13,5	0,9	3,1	4,0	3,0	--	

Restgas						
$K1V_1$	$K1V_2$	$K1V_3$	$K1V_4$	Mittelwerte $K1V_{1-4}$	$K2V_2$	$K2V_3$
16.3.1967					29.3.1967	
371	1297	1269	699	--	1377	1452
149	438	362	278	--	370	364
18	101	88	62	84	93	98
22,5	29,7	25,3	15,4	23,1	14,7	16,3
1,22	2,08	1,80	0,84	1,50	0,53	0,70
4,41	4,67	3,87	2,35	3,83	2,07	2,32
0,44	0,49	0,43	0,20	0,39	0,15	0,19
0,78	0,22	0,32	0,17	0,37	0,32	0,33
0,243	0,086	0,088	0,032	0,112	0,031	0,052
0,170	0,038	0,055	0,024	0,070	0,032	0,045
0,445	0,269	0,251	0,133	0,281	0,093	0,149
49	137	120	61	114	63	78
45,3	127,1	109,3	86,4	--	130,7	211,6
128,1	594,2	697,4	253,5	--	513,4	626,1
24,7	7,1	5,9	4,1	--	3,3	5,2

Tafel III

% Anteile	Asche wf	Fl.B.waf	Vitrinit	Exinit	Resinit	Fusinit	Semifus.	Mikrinit
Kern $1V_3$	4,18	37,5	85,6	8,5	2,4	2,1	0,7	0,6
Kern $1V_4$	7,00	39,0	74,4	12,5	3,1	7,2	1,2	1,6
Kern $1V_5$	1,95	35,3	90,4	5,7	2,2	0,8	0,9	0,0
Kern $1V_7$	6,28	36,0	90,5	5,3	2,0	1,3	0,0	0,0
Kern $1V_9$	3,53	39,6	82,6	10,8	3,4	1,8	0,6	0,8
Kern $1V_{11}$	2,80	39,9	76,1	14,6	2,2	4,9	1,1	1,1
Kern $1V_{12}$	3,78	43,1	68,1	22,4	2,5	3,6	1,9	1,5
Kern $1V_{13}$	5,63	41,5	57,1	24,4	2,7	9,1	3,5	3,2
Kern $1V_{16}$	8,56	43,2	54,5	22,9	1,6	10,5	1,0	9,5
Kern $1V_{18}$	6,40	42,2	51,5	27,7	1,3	7,4	1,7	10,4
SKV_1	8,93	42,1	66,5	13,8	1,0	7,1	2,8	3,2
SKV_3	3,54	36,1	79,1	10,5	1,4	5,0	2,9	1,1
SKV_4	10,79	40,4	84,9	10,4	0,7	2,0	0,7	1,3
SKV_5	23,12	38,4	92,5	5,1	0,8	0,3	0,5	0,8
SKV_6	5,21	37,8	90,2	6,4	0,9	1,5	0,8	0,2
SKV_8	2,58	33,8	95,6	3,1	0,5	0,4	0,2	0,2
SKV_9	11,01	43,5	84,6	12,6	1,5	0,7	0,6	0,0
SKV_{10}	8,18	34,5	94,7	3,3	1,7	0,3	0,0	0,0
SKV_{11}	6,17	41,7	69,9	17,6	2,0	5,3	3,7	1,5

III a

	Restgas + freies Gas		Restgas													
Proben-Nr.	Kern Anfang	Kern Ende	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Analyse	29.3.1967		14.3.	15.3.	16.3.	17.3.	18.3.	21.3.	23.3.	25.3.	28.3.	30.3.	3.4.	8.4.	11.4.	13.4.	19.4.
Gesamtgasmenge in ml/kg RK	2350	1916	1867	1863	1611	1451	1685	1599	1272	1172	1016	1277	1314	1252	1371	1230	1193
Methan	703	565	639	628	597	407	561	529	413	390	395	435	470	423	473	449	443
Äthan	110	88	111	112	83	87	86	89	73	84	86	84	84	90	98	87	87
Propan	34	24,4	33,6	34,5	25,1	19,1	21,7	22,4	20,0	21,5	24,4	24,6	22,6	27,4	26,2	24,0	22,5
i-Butan	2,17	1,40	1,87	2,24	1,77	1,15	1,20	1,22	1,20	1,41	1,63	1,53	1,31	1,75	1,64	1,48	1,43
n-Butan	4,68	3,48	4,29	4,84	4,35	2,90	2,86	3,04	3,28	3,40	3,96	3,32	3,28	4,38	2,60	3,20	3,46
i-Pentan	0,47	0,37	0,39	0,45	0,42	0,26	0,25	0,26	0,36	0,38	0,39	0,34	0,30	0,45	0,38	0,32	0,32
n-Pentan	0,25	0,28	0,24	0,24	0,26	0,15	0,17	0,18	0,28	0,30	0,27	0,18	0,21	0,36	0,25	0,17	0,24
i-Hexan	0,060	0,087	0,015	0,015	0,019	0,020	0,024	0,020	0,062	0,041	0,035	0,031	0,031	0,076	0,030	0,024	0,030
n-Hexan	0,014	0,043	--	--	--	0,0046	0,0078	0,010	0,028	0,022	0,013	0,0073	0,013	0,038	0,012	0,015	0,017
Naphtene	0,31	0,35	0,26	0,316	0,293	0,212	0,162	0,171	0,331	0,410	0,331	0,246	0,205	0,245	0,250	0,192	0,218
HKW gesamt	152	119	151	154	115	111	113	116	99	111	117	114	112	125	129	116	117
CO_2	313	264	313	310	216	280	277	266	245	241	174	193	222	195	212	171	180
N_2	1181	969	763	771	683	654	734	688	515	430	330	534	509	509	557	493	455
Aschegehalt %	4,1	4,3	6,1	8,1	--	4,5	4,2	3,5	3,4	3,8	4,2	4,0	2,8	3,4	2,8	3,9	3,5

III b

	Restgas										Mittelwerte aus 6 Restgasanalysen $SKD_{1,6,13}$ nach 7 Monaten Lagerung					
Proben-Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		21	22	25	Mittelwerte der Proben Kern 1V 1-25	durchschnittliche Abweichung
Analyse	24.4.67	29.4.	5.5.	10.5.	16.5.	23.5.	30.5.	6.6.	13.6.	20.6.		22.3.68	23.3.	23.3.		
Gesamtgasmenge in ml/kg RK	946	1193	1502	1404	1405	1207	1118	1300	1104	918	708	1562	749	1111	--	--
Methan	401	460	505	493	506	340	355	416	328	309	170	253	182	286	--	--
Äthan	86	94	110	96	95	101	95	89	83	79	83	79	44	84	90	7,2
Propan	24,3	25,8	31,7	28,9	32,5	31,6	32,1	26,4	24,7	20,0	20	30,4	12,6	27,2	27	3,8
i-Butan	1,51	1,43	2,25	1,97	2,39	1,93	2,01	1,56	1,44	1,10	0,21	1,7	0,64	1,56	1,57	0,37
n-Butan	3,41	3,22	4,81	4,21	4,49	4,35	4,47	3,77	3,31	2,66	1,50	4,38	1,65	4,33	3,70	0,57
i-Pentan	0,33	0,33	0,51	0,37	0,48	0,47	0,47	0,39	0,32	0,24	--	0,58	0,18	0,50	0,37	0,058
n-Pentan	0,21	0,26	0,41	0,31	0,29	0,31	0,41	0,27	0,22	0,17	--	0,52	0,15	0,41	0,25	0,02
i-Hexan	0,032	0,048	0,104	0,056	0,056	0,070	0,050	0,056	0,031	0,012	--	0,152	0,033	0,120	0,040	0,016
n-Hexan	0,010	0,018	0,059	0,032	0,022	0,031	0,018	0,043	0,007	0,006	--	0,031	0,013	0,055	0,020	0,009
Naphtene	0,195	0,216	0,340	0,244	0,294	0,334	0,343	0,235	0,225	0,163	--	0,298	0,119	0,374	0,267	0,053
HKW gesamt	116	125	150	132	135	140	135	122	114	103	137	117	59	118	124	12
CO_2	126	199	198	160	153	109	115	129	93	103	51	68,2	60,2	72,6	--	--
N_2	303	410	659	619	609	621	514	656	570	393	350	1122	448	635	--	--
Aschegehalt %	6,8	5,0	5,1	4,5	6,6	3,5	6,0	6,7	2,9	2,3	--	4,4	5,7	4,5	4,4	1,1

LITERATURVERZEICHNIS

BECKMANN, F.: Die Methanaufnahme von Steinkohlen unter besonderer Berücksichtigung der Streifenarten und des Inkohlungsgrades. - Dissertation, Aachen 1952

COLOMBO, U.:
DAMBERGER, H.:
GAZZARINI, F.:
GONFIANTINI, R.:
KNEUPER, G. &
TEICHMÜLLER, M.& R.: Carbon Isotopic Study on Methane from German Coal Deposits. - Ausarbeitung Nr. 14 im Gasforschungsprogramm, Saarbrücken 1968

DAMBERGER, H.:
KNEUPER, G. &
TEICHMÜLLER, M.& R.: Das Inkohlungsbild des Saarkarbons. - Glückauf 100/4, S. 209/17, 1964

DAMBERGER, H.: Inkohlungsmerkmale, ihre statistische Bewertung und ihre Anwendbarkeit bei der tektonischen Analyse im saarl. Steinkohlengebirge. - Dissertation Clausthal 1966 aus Ausarbeitung Nr. 7 im Gasforschungsprogramm, Saarbrücken 1967

DAMBERGER, H. &
SCHALL, A.: Der Gasinhalt der Kohle. Eine Zusammenstellung von Daten aus der Literatur. - Unveröffentl. Arbeitsunterlage zum Gasforschungsprogramm, 1967

DREKOPF, K.: Die Explosionsfähigkeit von Grubenbrandgasen. - Glückauf 89, 724/39, 1953

ETTINGER, I.L. &
LIDIN, G.D.: Einfluß der Feuchtigkeit auf die Methansorption durch Steinkohle. (Übersetzung aus dem Russischen). - Izvestija Akademie Nauk USSR Nr. 8, S. 1198/1203, 1950

FISCHER, F.; PETERS, K. & WARNECKE, A.: Über die in den Kohlen eingeschlossenen Gase. - Brennstoff-Chemie 13, S. 209/16. 1932

FITZGERALD, D. & van KREVELEN, D.W.: Chemical structure and properties of coal.- Fuel 38, 17, 1959

FORSTMANN, R. & SCHULZ, P.: Die heutigen Erkenntnisse über das Auftreten von Grubengas und seine Bekämpfung.- Bergbauarchiv Bd. 1, S. 81/142, 1946

GEBERT, F. & HERBST, G.: Über die Kohlenwasserstoffe des Grubengases.- Ges. Ber. aus Betr. und Forsch. der Ruhrgas A.G. Nr. 8, S. 38, 1959

GEBERT, F.; KOPLIN, H. & STEINER, H.: Über Flözgase in Steinkohlen.- Brennstoff-Chemie 8, 45, S. 225/28, 1964

GEBERT, F.; KOPLIN, H. & STEINER, H.: Desorptions- und Adsorptionsvorgänge beim Zerkleinern von Steinkohle, I und II.- Brennstoff-Chemie 8, 47, S. 225/35 und S. 304/1[illegible] 196[illegible]

GEDENK, R.: Die Zusammensetzung des Restgases in Kohlen und Nebengestein der Bohrung Münsterland I.- Fortschr. Geol. Rhlnd. u. Westf. 11, 1963

GEDENK, R.: Zur geochemischen Beurteilung und Genese von KW-Ansammlungen.- Erdöl und Kohle, 19. Jg., S. 720/27, 1966

GEDENK, R.; HEDEMANN, H.A. & RÜHL, W.: Oberkarbongase, ihr Chemismus und ihre Beziehungen zur Steinkohle.- 5. Congr. Int. de Strat. et de Geol. du Carbonifère, C.R., S. 431/50, 1963

GERMER, R.: KNEUPER, G. & WAGNER, R.H.: Zur Westfal/Stefangrenze und zur Frage der asturischen Faltungsphase im Saarbrücker Hauptsattel.- Im Druck, 1968

GIESEL, W. & HÜCKEL, B.: Gasmessungen, Messungen von Gasaustrittsstellen, Gasdruckmessungen und Temperaturmessungen in Bohrlöchern. - Ausarbeitung Nr. 5 im Gasforschungsprogramm, unveröffentl. Saarbrücken 1966

GIESEL, W.; HÜCKEL, B.; KNEUPER, G. & MÜLLER, R.: Messungen der Gasspeicherung und Gaswanderung im Steinkohlengebirge des Saarkarbons auf der Grube Luisenthal. - Bergbauwissenschaften 15/6, S. 201-212, 1968

GUNTHER, J.: Etude de la liaison gaz - charbon. - CERCHAR, Verneuil (Oise), unveröffentl. 1964

HANBABA, P.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffentbindung aus Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten (10^{-3} bis 1 grd/min). Dissertation Aachen 1967

HEDEMANN, H.A.: Zur Frage der Kohlenwasserstoffgase im Oberkarbon. - Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 16. Jg. 1963, S. 833/41

HUCK, G. & KARWEIL, J.: Physikal.-chem. Probleme der Inkohlung. - Brennstoff-Chemie 36, S. 1/11, 1955

HÜCKEL, B.: Die natürliche Gebirgsfeuchte von Kohle aus dem Saarkarbon, Ausarbeitung Nr. 17 im Gasforschungsprogramm Saarbrücken 1967

JÜNTGEN, H. & KARWEIL, J.: Künstliche Inkohlung von Steinkohlen. - Freiburger Forsch.hefte, Reihe A, 229, S. 27/36, 1962

JÜNTGEN, H.& KARWEIL, J.: Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. - Erdöl und Kohle, Erdgas,

Petrochemie, 19. Jg., 1966
I Gasbildung S. 251/58
II Gasspeicherung S. 339/44

KEGEL, K.-H.: Probleme der Ausgasung. - Glückauf 99, S. 512/22, 1963

KNIES, H.: Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Untersuchung des Methangehalts der Steinkohle. - Dissertation Technische Universität Berlin, 1966

KONZAN, H.-P.: Zusammenfassende Kartierung des Westfal C, D im Gebiet des Saarbrücker Hauptsattels. - Dissertation in Vorbereitung

KRÖGER, C.: Zur Struktur und Konstitution der Steinkohlen. - Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 17. Jg. 1964, S. 802/11

KRÖGER, C. & HORTIG: Zur Berechnung der Inkohlungsgasmengen. - Brennstoff-Chemie 47, 1966, S. 193/95

KROEPELIN: Bericht über die quantitative Analyse einiger Saar-Gasproben. - Unveröffentl., Braunschweig 1967

LEYTHAEUSER, D.: Die Verteilung höherer n-Paraffine und anderer schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Kohlen und Gesteinen des saarländischen Karbons und Devons in Abhängigkeit von den geologischen Verhältnissen. - Dissertation Würzburg 1968

LINSEL, E.: Entstehung und Freiwerden des Grubengases. - (origine et dégagement du grison) - Ann. Min. Belg. 10, S. 1045/1055, 1963

MÜLLER, R.: Ausgasungserscheinungen beim Abbau des Strebes 1U der Grube Luisenthal. - Ausarbeitung Nr. 9 im Gasforschungsprogramm, Saarbrücken 1967

MÜLLER, R.: Ausgasung des Gebirges im Bereich des Strebes 1h der Grube Luisenthal. - Ausarbeitung Nr. 6 im Gasforschungsprogramm, Saarbrücken 1966

PATTEISKY, K.: Grubengas- und Schlagwetterkunde. Ein Handbuch für den praktischen Bergbaubetrieb. - Verlag Kartenberg Herne, 1963

PETERS, W. & JÜNTGEN, H.: Die Diffusion als beherrschender Vorgang bei technischen Reaktionen an Kohle und Koks. - Brennstoff-Chemie, 46 S. 56 ff., 1965

PETERS, K. & WARNECKE, A.: Physikal. und chem. Untersuchungen über Flözgase. - Glückauf 50, S. 1181/90 u. 1210/13, 1933

PETERS, W.: Methanausgasung und Selbstentzündung als Beispiele chem. physikal. Grundlagenforschung. - Glückauf , S. 101/26, 1965

PAUL, K.: Auftreten von Methan im Steinkohlenbergb. Dissertation Techn.Univ. Berlin 1959

REINKENSMEIER, U.: Restgas aus Nebengesteinen im Bereich von Streb 1d der Grube Luisenthal. - Ausarbeitung Nr. 14 im Gasforschungsprogramm, Juli 1968

SCHILLING, H.D.: Die Sorptionskinetik von Methan an Steinkohlen als physikal.-chemisches Grundphänomen der Ausgasung hereingewonnener Kohle. - Dissertation Aachen 1965

LEBENSLAUF

Am 21.10.1937 wurde ich als Sohn des Chemikers Jan Hagen und seiner Ehefrau, der Geschäftsfrau Gertrud Hagen, geb. Zinn in Elze/Hannover geboren .
Von 1943 bis 1948 besuchte ich die Volksschule in Elze . Meine Gymnasialausbildung erhielt ich am Gymnasium Andreanum in Hildesheim und an der Christophorusschule in Elze, wo ich 1957 die Reifeprüfung bestand .

Im Sommersemester 1957 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität in Göttingen, studierte zunächst zwei Semester Geophysik und begann danach mit dem Geologie-Studium . Das Vordiplom bestand ich 1960 bei den Herren Prof. Bederke (Geologie), Prof. Correns (Mineralogie), Prof. Hilsch (Physik) und Prof. Schneider (Chemie) .

Vom Sommersemester 1960 an setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort . Meine Diplomarbeit wurde eine Kartierung im saarländischen Muschelkalk ("Der Muschelkalk im nördlichen Bliesgau"), mit der ich 1962 begann und die im Frühjahr 1964 fertiggestellt war . Die Diplomprüfung legte ich im Sommer 1964 ab bei den Herren Prof. Richter und Prof. Bischoff (geologische Fächer und Geophysik), bei Herrn Prof. Mehnert (mineralogische Fächer) und bei Herrn Prof. Kühne (Paläontologie) .
Danach nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf . Sie wurde, nach einer erzwungenen Unterbrechung vom Juni 1965 bis zum Oktober 1966, im Herbst 1968 abgeschlossen .